

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)

PCT

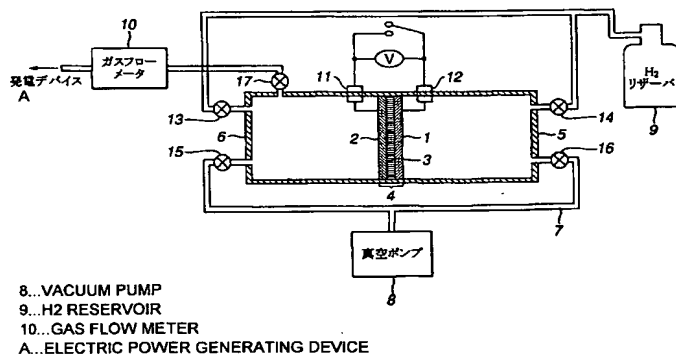
(10) 国際公開番号  
WO 03/067145 A1

- (51) 国際特許分類: F17C 13/00, G05D 16/20, H01M 8/00, 8/08, B01J 19/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00378
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 17 日 (17.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-9456 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002) JP  
特願 2002-373798 2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 和智 滋明 (WACHI, Shigeaki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 丸山 竜一郎 (MARUYAMA, Ryuichiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 阿多 誠文 (ATA, Masafumi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL DEVICE AND GAS STORAGE APPARATUS

(54) 発明の名称: 電気化学デバイス及び気体貯蔵装置



(57) Abstract: A gas pressure adjusting apparatus which has an electrochemical cell (4) comprising a first electrode (1) for decomposing a gas into ions, a second electrode (2) for converting ions generated in the first electrode (1) again to the gas, and a material (3) capable of conducting proton arranged being sandwiched between both the electrodes, and a high pressure vessel (5) arranged in one side of the electrochemical cell (4). In the gas pressure adjusting apparatus, a gas is decomposed into ions on the first electrode (1), the resulting ions are conducted to the side of the second electrode (2) through the material (3) capable of conducting proton sandwiched between both the electrodes, and the conducted ions are converted again to the gas on the second electrode (2).

(57) 要約:

本発明は、ガス圧調整装置であり、ガスをイオンに分解する第 1 極 (1) と、第 1 極 (1) で発生したイオンを再びガスに転化する第 2 極 (2) と、これらの両極間 (1) (2) に挟持されたプロトン伝導体 (3) とからなる電気化学セル (4) と、この電気化学セル (4) の一方の側に配された高圧容器 (5) とを備える。この装置は、第 1 極 (1) でガスをイオンに分解し、分解されたイオンを、第 1 極 (1) と第 2 極 (2) との間に挟持されたイオン伝導体 (3) を通して第 2 極 (2) 側に伝導し、伝導されたイオンを第 2 極 (2) にて再びガスに転化する。



(74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.); 〒100-0011  
東京都千代田区内幸町一丁目1番7号 大和生命ビル 11階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 電気化学デバイス及び気体貯蔵装置

## 技術分野

本発明は、減圧装置、電気化学デバイス、減加圧装置、気体貯蔵装置及び気体貯蔵補助システム、並びにこれらの駆動方法に関する。

本出願は、日本国において２００２年１月１８日に出願された日本特許出願番号２００２－００９４５６及び２００２年１２月２５日に提出された日本特許出願番号２００２－３７３７９８を基礎として優先権を主張するものであり、これらの出願は参照することにより、本出願に援用される。

## 背景技術

従来、高圧のガスを低圧のガスに変換する手段として、機械式の高圧レギュレータが広く使用されている。従来の高圧レギュレータは、例えば、特開平４－２４４５０６公報に示されるように機械式の装置であった。

以下に、特開平４－２４４５０６号公報に記載された内容に沿って、従来の高圧レギュレータについて説明をする。

従来の高圧レギュレータは、図１に示すように構成されている。即ち、本体ケース８６の入口側の一端にはインレットパイプ８７が装着されており、他端にはアウトレットポート８８が形成されている。本体ケース８６の上面に形成された開口部８６ａには、カバー８９が固定されており、本体ケース８６とカバー８９との間にはダイヤフラム９０の周縁が固定されている。このダイヤフラム９０によってカバー８９側の大気圧室９１と、ケース８６内の減圧室９２とに気密に区画している。

ダイヤフラム９０の中心には作動杆９３が上下に貫通して設けられており、作動杆９３に設けられた鏝部９３ａと作動杆９３の上端に螺着されたナット９４と

の間にダイヤフラム 90 を挾持固定している。ダイヤフラム 90 とカバー 89 との間には、スプリング 95 が介挿され、常時ダイヤフラム 90 を下方に付勢している。作動杆 93 の下部には、操作レバー 96 の操作端が摺動可能に交差結合している。この操作レバー 96 は支軸 97 を介してケース 86 に回動可能に軸支されており、その作用端はインレットパイプ 87 の先端ノズル部 87 a に対向する弁体 98 に作用ピン 99 を介して係合している。なお、カバー 89 には、大気側と連通する通気孔 89 a が形成されている。

上述のように構成された従来のガスレギュレータにおいて、燃焼器（図示は省略する。）で消費されるガス量が減少するなどして減圧室 92 内の圧力が上昇すると、ダイヤフラム 90 はスプリング 95 の付勢力に打ち勝って大気圧室 91 側に変位し、作動杆 93 を引き上げて、操作レバー 96 を支軸 97 を中心として反時計方向に回動させる。弁体 98 をノズル部 87 a に近接させてガスの流入量を減らし、減圧室 92 内のガス圧を低下させる。このようにして減圧室 92 内のガス圧は、スプリング 95 の付勢力に対応してほぼ一定に保たれる。

したがって、インレットパイプ 87 側から高圧のガス（気体状物質）を供給することにより、アウトレットポート 88 側には、所定の低圧のガスを得ることができる。

上述したような機械方式による従来のガスレギュレータは、その構造上、形状が大きくなり、また、可動部を有するために摩擦による磨耗等が生じ、機械の寿命が短くなり、更に、動作時に音が出る等の問題があった。

また、従来のガスレギュレータは、専らガスの減圧を目的とし、減圧機構のみを設けているので、加圧を行うためには、この減圧機構とは別に、更に加圧機構を設ける必要がある。

## 発明の開示

本発明の目的は、上述したような従来提案されている高圧のガスを低圧のガスに変換する装置が有する問題点を解消し得る新規な減圧装置、電気化学デバイス、減加圧装置、気体貯蔵装置及び気体貯蔵補助システム、並びにこれらの駆動方法

を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、小型で、寿命が長く、かつ静寂な減圧装置、電気化学デバイス、減加圧装置、気体貯蔵装置及び気体貯蔵補助システム、並びにこれらの駆動方法を提供することにある。

本発明は、ガス圧調整装置であり、ガスをイオンに分解する第1極と、第1極で発生したイオンを再びガスに転化する第2極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体からなる電気化学セルと、この電気化学セルの一方の側に配された高圧容器とを有する。

本発明は、ガス圧調整方法であり、第1極でガスをイオンに分解する分解工程と、分解された前記イオンを、第1極と第2極との間に挟持されたイオン伝導体を通して第2極側に伝導する伝導工程と、伝導されたイオンを前記第2極にて再びガスに転化する転化工程とを有する。

本発明に係るガス圧調整装置及びガス圧調整方法によれば、分解工程と、伝導工程と、転化工程とを有し、当該装置中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長く、かつ静寂なガス圧調整装置とすることができる。

ここで、本発明のガス圧調整装置を駆動するに際し、例えば、高圧容器中の圧力を減少させるように電気化学セルを機能させることができる。

高圧容器中の圧力を減少又は増加するように電気化学セルを機能させ、本発明に係るガス圧調整装置を減加圧装置として動作させることも可能である。

これらの場合、本発明に係るガス圧調整装置中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長く、かつ静寂な装置とすることができる。本発明は、一つの装置で、減圧機構と加圧機構とを有するように構成されているので、従来のガスレギュレータに比し、装置の一層の小型化を実現できる。

本発明において、ガスは常温常圧において気体状態のガスであることが望ましく、具体的には、水素ガス又は酸素ガスであることが望ましい。

イオン伝導体は、イオン化されたガスを透過させ得る電解質材料からなる膜であることが好ましく、更に、第1極及び第2極が、ガスのイオン電解平衡を可能とする白金等の触媒が担持された電極膜であることが好ましい。

電極は、耐熱性を有し、出来るだけ表面積の大きいこと、表面に担持された前

記触媒を介してイオン伝導体と各電極が全面に亘って密着可能であること、イオン伝導体に密着できるようにある程度の柔軟性を有すること、更に活性化電極であることが好ましい。

したがって、第1極及び第2極は、多孔性又はメッシュ状であることが好ましく、例えばカーボンファイバや多孔質カーボンをシート状に形成し、このシート状電極材のイオン伝導体と密着する側に活性な触媒を担持させることによって作製することができる。このようなシート状電極材には、心材として金属線を編んで作った網状のものを入れたり、貼り付けることも可能である。金属心材を入れたり、貼り付けることにより、電極自体の導電性が向上し、全面に亘り均一な電流分布が期待できる。

触媒は、例えば白金や酸化ルテニウム、酸化イリジウム等の微粒子であることが望ましく、銀など他の電極物質でも本目的の反応が進行するものであればよく、他の電極物質でもよい。

電極への触媒の担持は通常の方法でよく、例えば、炭素粉末の表面に触媒物質又はその前駆体を担持し、それに加熱などの処理を加えて、触媒粒子を形成し、それを電極面にフッ素樹脂とともに焼き付ける方法でもよく、また、触媒物質を担持していない電極体を予め作製し、その後に触媒物質の前駆体、例えば塩化白金酸と塩化ルテニウム酸の混合水溶液、又はブチルアルコール溶液を塗布液として、これを電極面に塗布した後、水素を含有する還元雰囲気中で、200から350℃で焼成することにより白金とルテニウムの合金を電極表面に形成できる。

本発明に係る装置は、電気化学セルの他方の側に低圧容器が配され、電気化学セルがガス隔壁の役割を果たし、電気化学セルの両側で圧力差が生じた場合に、両電極間のポテンシャルをコントロールしながら圧力調整を行う手段を有することが好ましい。また、圧力差から生じた起電力をリレー等で短絡させるか、又は可変抵抗器により圧力調整を行うことが好ましい。

一般に、電気化学セルの両側で圧力差が生じた場合には、この圧力差から起電力が生じる。これは、下記の式(1)で示される圧力の項の入ったネルスト(Nernst)の式として知られている。

$$E = E_0 + (RT/2F) \ln(P1/P2) \quad \dots (1)$$

但し、式（１）において、 $E_0$ はガスのイオン化電位、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度、 $F$ はファラデー定数、 $P_1$ 及び $P_2$ はガス圧力である。

本来、隔壁としての電気化学セルの両側で、ガス圧力が同じ場合には全く電位差を生じないが、一方のガス圧が上がると、式（１）における  $\ln(P_1/P_2)$  の項による起電力が生じる。

例えば、ガスが水素ガスの場合には、電極に担持された白金等の触媒上で、下記の式（２）に示すような平衡が存在する。



この電気化学的平衡は、圧力が上昇するとそのストレスを緩和するようにシフトするが、この反応平衡が体積の変化を伴うものであることが非常に重要な意味を持つ。即ち、圧力が高くなるとそれを緩和するように平衡は、右へシフトする。そうすると、電子が多く電極に流れ込み、電位が高くなる。これと同時に、前記高压容器側のイオン伝導体にはプロトン（ $H^+$ ）が多く注入され、低压容器側へ拡散しようとする。

低压容器側まで拡散してきたプロトンは、電子と再結合しないと水素ガスに戻れない。したがって、両電極の間の電位差を一定にするような電氣的短絡を行うと、低压容器側でプロトンと電子の再結合が起こり、見かけ上、高压容器側から低压容器側へ水素ガスが流れる。

このプロセスで要求されることは、イオン伝導体のガス遮断性である。後述するように、例えば、ガスとして水素ガスを用いた場合には、イオン伝導体としてはフラーレンなどをベースとするプロトン伝導体が有用である。

基本的には、イオン伝導体を通過できるのは特定のガスのイオンのみであるので、電気化学セルはガス精製フィルタとしての機能も有する。したがって、ガスとして水素ガスを用いる場合には、燃料電池などの電気化学デバイスに一定の圧力で水素ガスを供給するためのレギュレータとして最適である。

上記したように、本発明の根幹は、圧力依存のNernstの式、即ち上記の式（１）である。両電極間で圧力差が生じた場合、両電極の電位をリレー等で短絡させ、又は可変抵抗器により両電極のポテンシャルをコントロールしながら圧力調整を行うことを可能とする。

ガス隔壁として作用する電気化学セルの両側は密閉容器となっており、一方側が高圧ガスタンクとして、他方側がガス消費系に接続している場合に、他方側の密閉容器中に圧力センサが設置され、この圧力センサが前記電気化学セルの両電極間に接続したリレースイッチと連動し、ガス消費を補うように機能させることが可能である。

本発明の更に他の目的、本発明によって得られる具体的な利点は、以下において図面を参照して説明される実施の形態の説明から一層明らかにされるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、ガスレギュレータの従来例を示す概略断面図である。

図 2 は、本発明に係る減圧装置を示す概略断面図である。

図 3 は、本発明に係る減圧装置の高圧容器側の圧力変化を示すグラフである。

図 4 A 及び図 4 B は、本発明に使用可能なフラーレン誘導体の一例を示すポリ水酸化フラーレンの構造図である。

図 5 A 及び図 5 B は、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

図 6 A 乃至図 6 M は、プロトン伝導帯において母体となるカーボンクラスタの種々の例を示す模式図である。

図 7 A 乃至図 7 D は、それぞれカーボンクラスタの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

図 8 A 乃至図 8 G は、それぞれカーボンクラスタの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

図 9 A 乃至図 9 H は、それぞれカーボンクラスタの更に他の例（クラスタ同士が結合しているもの）を示す模式図である。

図 10 A 及び図 10 B はプロトン伝導体の母体となるカーボンナノチューブを示し、図 10 C はカーボンファイバを示す概略図である。

図 11 は、本発明に係る電気化学デバイスを示す概略断面図である。

図 12 は、本発明に係る気体貯蔵装置を示す概略断面図である。

図 13 は、本発明に係る気体貯蔵装置に接続される出入口圧力検出手段の概略



断面図である。

図 1 4 は、本発明に係る気体貯蔵装置及びこれに接続される気体貯蔵補助システムを示す概略断面図である。

図 1 5 は、本発明に係る気体貯蔵装置の他の例の概略断面図である。

図 1 6 は、本発明に係る気体貯蔵装置の更に他の例の概略断面図である。

図 1 7 は、電気化学セルが多段構造に形成されている気体貯蔵装置を示す概略断面図である。

図 1 8 は、電気化学セルが多段構造に形成されている気体貯蔵装置の他の例の概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

まず、本発明に係る減圧装置を説明する。本発明に係る減圧装置は、図 2 に示すように、白金等の触媒を担持した第 1 及び第 2 の極をそれぞれ構成する第 1 及び第 2 の触媒電極 1, 2 と、これらの触媒電極 1, 2 に挟持されたプロトン伝導体 3 とからなる電気化学セル 4 を隔壁とし、この電気化学セル 4 の両側に設置された高压容器 5 及び低压容器 6 から構成されている。高压容器 5 及び低压容器 6 には真空ライン 7 を介して真空ポンプ 8 が接続され、更に H<sub>2</sub> リザーバ 9 及びガスフローメータ 10 が連結されている。各容器 5, 6 には、リード導入端子 11, 12 が接続されている。なお、ガスフローメータ 10 の先には、図示は省略したが水素ガスを燃料とする発電デバイスが接続されている。

まず、バルブ 13, 14, 17 を閉じて、バルブ 15, 16 を開放し、真空ポンプ 8 を用いて高压容器 5 及び低压容器 6 内を真空とした。次いで、バルブ 15, 16 を閉じて、バルブ 13, 14 を開放し、H<sub>2</sub> リザーバ 9 によって各容器 5, 6 中に 10 気圧の水素ガスを導入し、その後バルブ 13, 14 を閉じた。次いで、バルブ 17 を開放して低压容器 6 のみ 1 a t m とした。

このとき、電気化学セル 4 の両端に接続したリード導入端子 11, 12 間の電圧差を測定したところ、約 100 mV であった。

次いで、電気化学セル 4 の両電極 1, 2 間を短絡し、高圧容器 5 の圧力変化を測定した。図 3 は、時間の経過による高圧容器 5 の圧力変化を示すグラフである。図 3 に示すように、時間  $t$  の経過とともに高圧容器 5 内の圧力は減少し、リレーによる両電極 1, 2 間の短絡が機能していることが分かった。

プロトン伝導体 3 は、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスタと、筒状又は線状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなる物質を主成分とし、この物質を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなる誘導体によって構成されていることが望ましい。以下に示すその他の発明も同様である。

ここで、プロトン解離性の基とは、プロトンが電離により離脱し得る官能基を意味し、プロトンの解離とは、電離によりプロトンが官能基から離れることを意味する。

プロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラーレン分子は、球殻状クラスタ分子  $C_m$  ( $m$  は  $C_m$  が球殻状構造を形成し得る自然数。) であれば特に限定しないが、通常は  $C_{36}$ 、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $C_{88}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{94}$ 、 $C_{96}$  などから選ばれるフラーレン分子の単体、若しくはこれらの 2 種類以上の混合物が好ましく用いられる。

これらのフラーレン分子は、1985 年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタビームの質量分析スペクトル中に発見された (Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. Nature 1985. 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に 5 年後のことで、1990 年に炭素電極のアーク放電法による製造法が見出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

図 4 A 及び図 4 B に示すように、フラーレン分子に複数の水酸基を付加した構造を持つフラレノール (Fullerenol) は、1992 年に Chiang らによって最初に合成例が報告された (Chiang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Hsu, C.S.; Chowdhury, S.K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1992, 1791)。

本発明者等は、そうしたフラレノールを図 5 A に図示するように凝集体とし、

近接し合ったフラレノール分子（図中、○はフラーレン分子を示す。）の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性、即ち、フラレノール分子のフェノール性水酸基からの $H^+$ の解離性を発揮することを初めて知見することができた。

本発明によれば、フラレノール以外に例えば複数の $-OSO_3H$ 基を持つフラーレンの凝集体をイオン伝導体として用いることもできる。 $OH$ 基が $OSO_3H$ 基と置き換わった図5Bに示すようなポリ水酸化フラーレン、即ち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている（Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、ひとつの分子内に $OSO_3H$ 基のみを含むものもあるし、又はこの基と水酸基をそれぞれ複数、持たせることも可能である。

上述したフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールを多数凝集させたとき、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基や $OSO_3H$ 基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、低湿度雰囲気下においても継続的に使用することができる。

これらの分子の基体となっているフラーレンは、特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い $OSO_3H$ 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられ、優れたプロトン伝導性を示す。一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基及び $OSO_3H$ 基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなるので、実質的な伝導率を発現する。

フラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールは、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、フラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられている。

更に、プロトン解離性の基は、前述した水酸基や $OSO_3H$ 基に限定する必要はない。

即ち、この解離性の基は式 $-XH$ で表され、 $X$ は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団であればよい。更には、この基は式 $-OH$ 又は $-YOH$ で表され、 $Y$ は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団であればよい。

具体的には、プロトン解離性の基としては、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 以外に $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-C_6H_4-SO_3H$ のいずれかが好ましい。

本発明に使用可能なフラーレン等を合成するには、フラーレン分子の粉末に対し、例えば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせて施すことにより、フラーレン分子の構成炭素原子に所望の基を導入することができる。

そして、得られるフラーレン誘導体を塗布や蒸着法により膜状に形成して、電気化学セル4のプロトン伝導体3に利用することができる。

プロトン伝導体3が実質的に上記フラーレン誘導体のみからなるか、又は結合剤によって結着されていてもよい。

プロトン伝導体3が、実質的にフラーレン誘導体のみからなる場合、フラーレン誘導体を加圧成形してなる膜状のプロトン伝導体3として用いることができる。結合剤によって決着されているフラーレン誘導体を、プロトン伝導体3として用いる場合、結合剤によって強度の十分なプロトン伝導体を形成できる。

結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマの1種又は2種以上が用いられる。このような構成のプロトン伝導体も、フラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様のプロトン伝導性を発揮することができる。

しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なプロトン伝導体3として用いることができる。このとき用いるプロトン伝導性薄膜は、厚みが $300\mu m$ 以下のものが用いられる。

なお、高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応による）せず、成膜性を有するものなら特に限定はしない。通常は電子伝導性を持たず、良好な安定性を有するものが用いられ、その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール

等があり、これらは次に述べる理由からも好ましい高分子材料である。

まず、ポリテトラフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5～1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100  $\mu\text{m}$  から1  $\mu\text{m}$  までと薄くできる。

ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、選りすぐれたガス透過防止能を有するプロトン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5～15重量%の範囲とするのがよい。

ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

本発明に用いられる各フラーレン誘導体が結合剤によって決着されてなるプロトン伝導体の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形をはじめ、公知の成膜法を用いればよい。

なお、本発明に係る装置は、取り扱い、小型化の点からは、電極1、2とプロトン伝導体3としてのフラーレン誘導体とが、物理的に十分な強度を有する、フレキシブルなシート状であることが好ましい。

電気化学セル4は、大気中で良好に機能することができるため、動作時の温度、湿度等の調整を行わなくても、効率的に水素ガスを減圧することができる。

フラレノール等のフラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体をプロトン伝導体3の構成材料として使用するの、 $\text{H}_3\text{O}^+$ イオン伝導体であるナフィオンを用いた場合と違い、加湿装置等がなくても低湿度状態の大気中においても機能する。

即ち、低湿度状態の大気中にて水素ガスを減圧することができるので、定常運転までに時間をかけず、水素減圧時の初動作を早くすることができる。なお、例えば加湿装置を設け、水分を存在させて同様に水素ガスを減圧してもよいが、本発明はこれを要件とするものではない。

$\text{H}_3\text{O}^+$ イオン伝導体であるナフィオンを用いた場合、水素の圧縮とともに、水も発生してしまうため、除湿装置を必要とするのに対して、本実施の形態は、除

湿装置等がなくても水素ガスの減圧を可能とする。

更に、加湿処理を施さなくても、効率的に電気化学的減圧作用を行うことができるので、減圧された前記水素ガスの水分含有量が少ない。このために、後工程としての除湿工程を不用とすることができる。

したがって、電気化学セル4は効率的に前記水素ガスを減圧することができ、本発明に係る装置は、よりコンパクトで汎用性の高い装置である。

本発明においては、プロトン伝導体として、フラーレン誘導体に代えて、例えば炭素系電極のアーク放電法によりカーボン粉末からなるクラスタを得、このカーボン粉末の酸処理等を経て、このカーボン粉末にプロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を導入してなるクラスタ誘導体を用いることができる。

ここで、クラスタとは通常は、数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性能が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。このクラスタは炭素を主成分とするものであって、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。但し、必ずしも100%炭素クラスタのみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスタと呼ぶこととする。

上述のプロトン伝導体は、母体としての炭素クラスタにプロトン解離性の基を導入したものを主成分とするので、乾燥状態でもプロトンが解離し易く、プロトン伝導性をはじめ、上述したプロトン伝導体と類似した効果を奏することができる。しかも、上述の炭素クラスタの範疇には後述するように多種類の炭素質が含まれるので、炭素質原料の選択幅が広いという効果も奏する。

この場合、母体に炭素クラスタを用いるのは、良好なプロトン伝導性を付与するためには、大量のプロトン解離性基を導入することが必要であり、これは炭素クラスタによって可能になるからである。そうすると、固体状のプロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなるが、炭素クラスタは外の通常の炭素質と違って酸化劣化し難く、耐久性に優れており、構成原子間が密に結合し合っているために、酸性度が大きであっても原子間の結合がくずれることはなく、即ち、化学的に変化

しにくいため、膜構造を維持することができる。

このような構成のプロトン伝導体も、乾燥状態でも高いプロトン伝導性を発揮することができ、図6乃至図9に示すような各種のものがあ、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

まず、図6A乃至図6Mに示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスタである。但し、分子状のフラーレンも併せて示す。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスタの種々の例を図7A乃至図7Dに示す。ここに示す炭素クラスタは、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスタの大部分の炭素原子がSP<sup>3</sup>結合していると、図8A乃至図8Gに示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスタとなる。なお、図7C及び図7Dにおいて、黒く塗りつぶした部分は、5員環又は7員環を示す。

大部分の炭素原子がSP<sup>2</sup>結合しているクラスタは、グラファイトの平面構造を持つか、又はフラーレンやナノチューブの全体又は一部の構造を有する。このうち、グラファイトの構造を有するものは、クラスタに電子伝導性を持つものが多いため、プロトン伝導体の母体としては好ましくない。

それに対し、フラーレンやナノチューブのSP<sup>2</sup>結合は、一部にSP<sup>3</sup>結合の要素を含んでいるため、電子伝導性を持たないものが多く、プロトン伝導体の母体として好ましい。

図9A乃至図9Gは、クラスタ同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも本発明に適用できる。なお、図9A及び図9B中〜は、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>等の結合鎖を示す。また、図9E乃至図9G中黒く塗りつぶした部分は、5員環又は7員環を示す。

本発明においては、炭素クラスタを構成する炭素原子に、上述したプロトン解離性の基を導入することが必要である。このプロトン解離性の基の導入手段としては、次の製造方法が好ましい。

即ち、まず炭素系電極のアーク放電によってカーボン粉末からなる炭素クラスタを製造し、続いてこの炭素クラスタを酸処理するか、更に加水分解等の処理を

行うか、更にスルホン化又はリン酸エステル化等を適宜行うことによって、目的生成物である炭素クラスタ誘導体を容易に得ることができる。上述の参加処理には、硫酸などが用いられる。

この炭素クラスタ誘導体はそのまま、バインダなしで膜状やペレットなどの形状に加圧成形することができる。本発明において、母体である炭素クラスタは長軸の長さが100nm以下のもの、特に100Å以下のものが好ましく、それに導入する前記基の数は2以上が望ましい。

更に、炭素クラスタとして、フラーレンなどの籠状構造体又は少なくとも一部に開放端を持つ構造体が好ましい。このような欠陥構造のフラーレンは、フラーレンの反応性を持つと同時に、加えて欠陥部即ち開放部は更に高い反応性を持つ。したがって、酸処理等によって酸（プロトン）解離性の置換基導入が促進され、より高い置換基導入率が得られ、高いプロトン伝導性が得られる。また、フラーレンに比べて大量に合成することが可能となり、非常に安価に生産できる。

他方、本発明のプロトン伝導体の母材として、筒状又は線状炭素の構造体を用いることが好ましい。筒状炭素の構造体としては、チューブ状、例えばカーボンナノチューブであることが好ましい。線状炭素の構造体としては、ファイバ状の形状、例えばカーボンファイバであることが好ましい。

カーボンナノチューブ又はカーボンファイバは、構造上電子を放出し易く、表面積を非常に大きくすることができるので、一層プロトン伝搬効率の向上を図ることができる。

ここで好適に使用可能なカーボンナノチューブ又はカーボンファイバは、アーク放電法又は化学的気相成長法（熱CVD法）により製造することが可能である。

アーク放電法では、例えばFeS、Ni、Co等の金属触媒を用い、アーク放電チャンバを用いてHe雰囲気下、例えば150Torrの雰囲気下で合成し、アーク放電でチャンバ内壁に布状に付着させることにより、例えばカーボンナノチューブを得ることができる。ここで、触媒を共存させた場合は、径の細いカーボンナノチューブを得ることができ、無触媒の条件下でアーク放電を行った場合は、径の太い多層からなるカーボンナノチューブを得ることができる。

上述のように例えば無触媒の条件下でアーク放電を行うことによって生成する



ことができる、図10Aに示す多層カーボンナノチューブ101及び図10Bに示す多層カーボンナノチューブ201のグラフェン構造（円筒状構造）は、欠陥のない高品質なカーボンナノチューブであり、これは電子放出材料として非常に高性能であることが知られている。

上述のようにして、アーク放電法により得られたカーボンナノチューブに上述と同様の処理によって、プロトン解離性の基を導入することができ、乾燥状態でもプロトン伝導性に優れたプロトン伝導体を得られる。

化学的気相成長法は、遷移金属微粒子とアセチレン、ベンゼン、エチレン等の炭化水素やCOとを反応させることにより、カーボンナノチューブ又はカーボンファイバを合成する手法である。遷移金属基板又はコート基板を炭化水素やCOガスと反応させることによって、図10Cに示すように、基板300上にカーボンナノチューブ又はカーボンファイバ301を堆積させる。

例えば、700℃で加熱されたアルミナチューブ内にNi基板300を配置して、トルエン/H<sub>2</sub>ガス（例えば100 sccm）と反応させることにより、図10Cに示すような構造を有するカーボンファイバ301を合成することが可能である。

ここで、カーボンナノチューブのアスペクト比が1：1000～1：10であることが好ましく、またカーボンファイバのアスペクト比が1：5000～1：10であることが好ましい。筒状又は線状炭素の構造体の径が0.001～0.5 μmであることが好ましく、長さは1～5 μmであることが好ましい。

本発明に基づく装置は、圧力隔壁として機能させる前記電気化学セルが一枚のみ配されていればよいが、ガス流動方向に複数個並んで配され、多段構造を有していてもよい。特に、前記電気化学セルの両側に配された容器中の圧力の差が大きい場合には、数枚の電気化学セルを用いることが必須である。

本発明は、電気化学デバイスであり、水素ガスをプロトンに分解する第1極と、第1極で発生したプロトンを再び水素ガスに転化する第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる電気化学セルと、この電気化学セルの第1極側に配され、水素ガスを含む気体状物質を収容する高圧容器とを有し、電気化学セルが前記高圧容器中の圧力を減少させるように機能する減圧部と、減圧部

における第2極側に接して配された水素ガス貯蔵部と、水素ガス貯蔵部に接して配され、水素ガス貯蔵部から供給される水素ガスをプロトンに分解する第3極と、第3極で発生したプロトンを水に転化する第4極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、第4極でプロトンを水に転化するとともに、第3極と第4極との間で電気化学エネルギーを取り出すガス消費部とから構成されている。

ここで、本発明に係る電気化学デバイスの駆動方法としては、例えば、減圧部を駆動するに際し、高圧容器中の圧力を減少させるように電気化学セルを機能させ、水素ガス貯蔵部を減圧部における第2極側に接して配し、水素ガス貯蔵部から供給される水素ガスをプロトンに分解する第3極と、この第3極で発生したプロトンを水に転化する第4極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなるガス消費部を、水素ガス貯蔵部に接して配し、第4極でプロトンを水に転化するとともに、第3極と第4極との間で電気化学エネルギーを取り出すことが望ましい。

本発明の電気化学デバイスによれば、上述した本発明に基づくガス圧調整装置と同様にして、電気化学デバイス中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長く、かつ静寂な装置とすることができる。

本発明に係る電気化学デバイスの具体的な構成を図11に示す。

本発明に係る電気化学デバイスは、図11に示すように、減圧部18は、水素ガスをプロトンに分解する第1の極1と、第1の極1で発生したプロトンを再び水素ガスに転化する第2の極2と、これらの両極1, 2間に挟持されたプロトン伝導体3とからなる電気化学セル4と、この電気化学セル4の第1の極1側に配され、水素ガスを含む気体状物質を収容する高圧容器5とを有し、電気化学セル4が高圧容器5中の圧力を減少させるように機能する。水素ガス貯蔵部19は、減圧部18の第2極2側に接して配されている。ガス消費部20は、水素ガス貯蔵部19に接して配され、水素ガス貯蔵部19から供給される水素ガスをプロトンに分解する第3の極21と、第3の極21で発生したプロトンを水に転化する第4の極22と、これら第3及び第4の両極21, 22間に挟持されたプロトン伝導体23とからなり、第4の極22でプロトンを水に転化するとともに、第3

の極 21 と第 4 の極 22 との間で電気化学エネルギーを取り出すことができ、燃料電池部として機能する。第 4 の極 22 のプロトン伝導体 23 と接していない面側に、 $O_2$  又は  $O_2$  含有ガスが供給される。

水素ガス貯蔵部 19 中に圧力センサ 24 が設置され、この圧力センサ 24 が電気化学セル 4 の第 1 及び第 2 の電極 1, 2 間に接続したリード導入端子 11, 12 間に接続したリレースイッチ 11a と連動しガス消費を補うように機能する。

高压容器 5 は、バルブ 25a を介して  $H_2$  供給タンク 25 と接続されており、高压容器 5 内の圧力が所定の数値以下となったとき、バルブ 25a を開放し、 $H_2$  供給タンク 25 から水素ガスを供給することが可能である。なお、 $H_2$  供給タンク 25 には、水素ガス吸蔵合金、水素ガス吸蔵炭素材料、メタルハライド等が充填されていてもよく、水素ガス吸蔵合金としては  $LaNi_5$ 、 $CaNi_5$ 、 $TiCoO_{0.5}MnO_{0.5}$ 、 $TiCoO_{0.5}FeO_{0.5}$ 、 $TiFeO_{0.8}NiO_{0.15}VO_{0.05}$  等であってもよく、水素ガス吸蔵炭素材料としてはカーボン系材料、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、活性炭素等であってもよく、メタルハライドとしては  $NaAlH_4$ 、 $LiAlH_4$  等であってもよい。これと同様にして、高压容器 5 中にも水素ガス吸蔵合金、水素ガス吸蔵炭素材料、メタルハライド等が充填されていてもよい。

但し、プロトン伝導体 3, 23 のガス遮断性が高くなければならないので、プロトン伝導体 3, 23 はイオン化されたガスは通すが、ガスそのものは通さないという特性を持っていなければならない。これを実現するために、プロトン伝導体 3, 23 は上述したと同様にして、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスタと、筒状又は線状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなる物質を主成分とし、この物質を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなる誘導体によって構成されていることが望ましい。

本発明は、気体貯蔵装置であり、ガスを導入又は導出するためのガス出入口部と、気体を貯蔵する気体貯蔵部と、気体貯蔵部の中に配され、ガスをイオンに分解する第 1 の極と、第 1 の極で発生したイオンを再びガスに転化する第 2 の極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなる電気化学セルとを有し、電気化学セルの機能により、ガス出入口部を介して気体貯蔵部にガスを出入りさせ

て、気体貯蔵部中の圧力を減少又は増加させるように機能する減加圧部とからなる。

ここで、本発明の気体貯蔵装置の駆動方法としては、例えば、気体貯蔵装置を駆動するに際し、電気化学セルの機能により、ガス出入口部を介して気体貯蔵部にガスを出入りさせて、気体貯蔵部中の圧力を減少又は増加させるように機能させることが望ましい。

本発明に係る気体貯蔵装置によれば、上述した本発明によるガス圧調整装置又は電気化学デバイスと同様にして、当該装置中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長い気体貯蔵装置とすることができる。

本発明に係る気体貯蔵装置 26 は、図 12 に示すような構成を備える。気体貯蔵装置 26 に設けられた気体出入口部 27 は、ガスの入出力を行うための開口と、一時的に、等圧力でガスを保持するのに十分な微小な空間とを備える。

出入口圧力検出手段 28 は、微小空間内の圧力を検出するために設けられており、例えば、ダイヤフラムを用いた圧力センサである。このような圧力センサの一例としては、例えば、図 13 に示すように、ダイヤフラム 29 と所定の量のガスが封入された閉空間 30 とマイクロスイッチ 31 とを備えたものが用いられる。

ここで、ダイヤフラム 29 の一方の面側は、気体出入口部 27 と同圧力であるので、閉空間 30 の圧力と気体出入口部 27 との差圧がダイヤフラム 29 のバネ力とがバランスするまでダイヤフラム 29 を移動させ、気体出入口部 27 の中が所定の圧力に達するとマイクロスイッチ 31 が ON（接続状態）から OFF（断続状態）となる。

圧力壁 32 は、高圧力、例えば 10～300 気圧を保持するための耐圧力壁であり、気体出入口部 27 との境に、微小面積の多数の開口である気体移動孔を有している。圧力壁 32 の形態は特に制限はしないが、圧力を平均的に分布させるには円筒状や球状がより好ましい。なお、図 12 は、圧力壁 32 の形態が円筒状の場合において、円筒中心を含む面で切断したときの断面図を示している。

気体移動孔は、第 1 の極 1、イオン伝導体 3 及び第 2 の極 2 を気体貯蔵部 33 の圧力に耐えて保持すると同時に、気体貯蔵部 33 から気体出入口部 27 への気体の移動を可能としている。第 1 の極 1、イオン伝導体 3 及び第 2 の極 2 からな

る電気化学セルは、独立の部品として動作する減加圧部であり、電気化学セルの全体が気体貯蔵部 33 の中に保持されている。

引出し線 34、35 は、その一端を第 2 の極 2、第 1 の極 1 に各々接続される電導体であり、圧力壁 32 と絶縁を保ちながら、第 2 の電極端子 38 及び第 1 の電極端子 39 に他端を接続されている。接続線 36 及び接続線 37 は、電極端子 38、電極端子 39 とマイクロスイッチ 31 の各々の接点とを接続している。

本発明に係る気体貯蔵装置 26 は、気体貯蔵補助システムを有し、この気体貯蔵補助システムが、気体貯蔵装置 26 が有する気体出入口部 27 にガスを供給するためのガス流路と、ガス流路 41 におけるガス圧を検出する圧力検出手段と、第 1 の極 1 と第 2 の極 2 との間に生じる電圧を検出する電圧検出手段と、ガス圧と電圧とに基づき制御電流信号を算出する演算手段と、制御電流を発生する電流供給手段と、電圧が予め定めた所定の値となるまで、制御電流を第 1 の極 1 及び第 2 の極 2 間に供給する状態と、電圧を検出する状態とを交互に切り換える切換手段とを有することが望ましい。

図 14 に、本発明に係る気体貯蔵補助システム 40 を有する気体貯蔵装置 26 を示す。なお、図 14 中破線で示す部分は気体貯蔵装置 26 を示し、実線で示す部分は気体貯蔵補助システム 40 を示す。

流路 41 は、ガスが洩れることがないように、気体貯蔵装置 26 に設けられた気体出入口部 27 の開口部分と結合された構造を有する。ガスは、タンク 47 から流路 41 に供給される。

圧力検出機構 42 は、流路 41 におけるガスの圧力値を検出する手段であり、例えば、ダイヤフラムの変位を抵抗値に変化させ、アナログ的に P1 なる圧力値を得る。圧力検出機構 42 は、気体貯蔵装置 26 の気体出入口部 27 の圧力、即ち、第 2 の極 2 に対して、気体出入口部 27 側から加えられる圧力を検出することを目的とするものである。流路 41 と気体出入口部 27 は結合されているので、略同一の圧力となっており、流路 41 の近傍に圧力検出機構 42 を設けることによりこの目的は達せられる。

第 1 の端子 48 及び第 2 の端子 49 は、気体貯蔵装置 26 の第 1 の電極端子 39 及び第 2 の電極端子 38 との電氣的な接触を保つ。

切換部 4 6 は、第 1 の端子 4 8 及び第 2 の端子 4 9 と電導性の線で接続された切換手段である。

接点 S 0 と S 1、接点 S 3 と S 4 は同時に導通状態となり、切換信号 C 1 を変化させることにより、接点 S 0 と S 2、接点 S 3 と S 5 は同時に導通状態となる。切換信号 C 1 は、演算部 4 4 から送信される。接点 S 1、接点 S 4 側にスイッチの切換子 4 3 a、4 4 a が接続されている場合には、圧力電圧検出部 4 3 により第 1 の極 1 と第 2 の極 2 との間に発生する電圧が検出される。接点 S 2、接点 S 5 側にスイッチの切換子 4 3 a、4 4 a が接続されている場合には、第 1 の端子 4 8、第 2 の端子 4 9 に電流供給部 4 5 から所定の電流が供給される。

なお、電流の方向と大きさは、電流制御信号 C 2 により定められ、この値は演算部 4 4 で算出される。

気体貯蔵装置 2 6 の気体放出時の動作については、本発明に係る前述した減圧装置と同様に以下のように行われる。

気体貯蔵装置 2 6 の第 1 の電極端子 3 9 と第 2 の電極端子 3 8 との間に、貯蔵部 3 3 と気体出入口部 2 7 との圧力差に応じた電圧が発生し、接続線 3 6、接続線 3 7 を経由してマイクロスイッチ 3 1 の各々の接点に導かれる。ここで、気体出入口部 2 7 の圧力が所定の値以下に下がるとマイクロスイッチ 3 1 の接点は ON となり、発生電圧に基づき、第 2 の極 2 及び第 1 の極 1 に電流が流れ、イオン伝導体 3 にイオンが流れ、その結果として、気体貯蔵部 3 3 内のガスは、気体出入口部 2 7 に減圧されて流れ込む。十分にガスが気体出入口部 2 7 に充填すると、マイクロスイッチ 3 1 の接点は OFF となり、第 2 の極 2、第 1 の極 1 の電流は遮断され、その結果として、イオンの伝導は断たれ、気体貯蔵部 3 3 内のガスの気体出入口部 2 7 への流入は停止する。

ここで、マイクロスイッチ 3 1 の接点形式として、ヒステリシス特性、即ち、スイッチの ON/OFF の各々の状態に移行する圧力が異なるタイプのスイッチを使用すれば、所定の圧力変動の範囲内でゆっくりスイッチの ON/OFF を繰り返すことができるので、スイッチ接点の寿命を延ばせるという効果を得ることができる。

これによれば、気体出入口部 2 7 には一定圧力のガスが充填されているので、

開口部から一定圧力のガスを取り出すことができる。この動作の過程においては、外部からの電力を全く必要としないので、信頼性の高い、保守が容易な気体貯蔵装置を提供できる。

次に、上述した図 12～14 を参照し、気体貯蔵装置 26 の気体貯蔵時の動作を説明する。

気体貯蔵時においては、気体貯蔵装置 26 と気体貯蔵補助システム 40 の結合動作により気体貯蔵が行われる。

気体貯蔵装置 26 の接続線 36、接続線 37 を一旦取り除くか、図示しない途中に設けたスイッチにより接続線の一方を切断した後、流路 41 と気体出入口部 27 の開口部、第 1 の端子 48、第 2 の端子 49 と第 1 の電極端子 39 及び第 2 の電極端子 38 とを接続する。

切換信号 C1 により切換部 46 は圧力検出動作側に切り換わり、圧力電圧検出部 43 により圧力電圧が検出される。ここで、第 2 の極 2 における圧力は、圧力検出機構 42 からの出力 P1 として検出されるので、気体貯蔵部 33 の気体の圧力は、前述した式 (1) に代入することにより P2 として得られる。

圧力 P2 が、気体貯蔵部 33 の圧力壁 32 の耐圧より低い場合には、更に充填を行っても圧力壁 32 の破壊に至ることはないので、更にガスを充填することができる。ガスを貯蔵部 33 に移動させるためには、切換信号 C1 により切換部 46 を切り換えて電流供給動作となるようにして、気体放出時と逆方向の所定の電流を第 2 の極 2、第 1 の極 1 に印加すればよい。

電流の強度が大きくなるほど、ガスの移動量が大きくなるので、早く充填を行うことが出来るが、過大な電流を流すとイオン伝導体 3 の破壊を招くおそれがあるので制限の範囲内の電流としなければならない。

ここで、所定の電流とは、一定の電流を充填の全周期に亘って供給してもよく、又は、充填の進行に応じて電流量を任意に制御することもできる。

切換部 46 のスイッチを交互に切り換えることにより、充填動作と貯蔵部 33 の圧力の監視を交互に行い、最終的に所定の圧力となるまで貯蔵部 33 におけるガスの圧力を高めることができる。

これによれば、貯蔵部 33 に圧力センサを設けることなく、貯蔵部 33 内の圧

力を監視しながら安全にガスを充填できるので、貯蔵部 33 の機構を簡易にできるという効果がある。更に、気体貯蔵補助システム 40 側には高圧状態となる部分がないので、気体貯蔵補助システム 40 自体の低価格化が可能となると同時に、一般の家庭で使用しても安全なものとなる。

図 15 は、図 12 に示す気体貯蔵装置 26 に他の電気化学セルを設けた例を示したものである。なお、図 12 に示す符号と同一の符号で示されたものは、同じ作用機能を有する同一の部材であるので詳細な説明は省略する。

第 3 の極 21 は、気体出入口部 27 の開口部と接して設けられている。第 2 のプロトン伝導体 23 は第 3 の極 21 と第 4 の極 22 との間に配置されている。第 3 の端子 50 は、第 3 の極 21 と電氣的に接続され、第 4 の端子 51 は、第 4 の極 22 と接続されている。なお、52 で表される矢印は、第 4 の極 22 に液状物質又は気体状物質が供給されることを示している。

以下に、図 15 に示す気体貯蔵装置の作用を説明する。

図 15 に示す本発明に係る気体貯蔵装置は、第 3 の極 21 及び第 4 の極 22 に特定の物質を供給すれば、第 3 の極 21、プロトン伝導体 23 及び第 4 の極 22 の作用により、燃料電池としての作用を行うことができる。ここで、各々の電極膜に供給する物質に従い、第 3 の極 21 は負極又は正極としての作用を有し、第 4 の極 22 は正極又は負極としての作用を有する。例えば、第 3 の極 21 に水素ガスを供給し、第 4 の極 22 に空気（酸素含有ガス）又は酸素ガスを供給する場合においては、第 3 の極 21 は負極となり、第 4 の極 22 は正極となって、第 3 の端子 50 から負、第 4 の端子 51 から正の電圧を得ることができる。

気体出入口部 27 に所定の圧力のガスを得るところまでの作用は、上述した通りである。

第 4 の端子 51 に正電圧、第 3 の端子 50 に負電圧を印加して、第 4 の極 22 に純水又は水蒸気を供給すれば、気体出入口部 27 に水素ガスを得ることができる。ここで、気体出入口部 27 にある水素ガスを加圧して気体貯蔵部 33 にガスを貯蔵する作用については上述した通りである。

この装置は、小型にして、可搬性があり、水素ガス等のガスを自ら発生し、また、発電することができる装置であるので、野外での電力の使用、非常用電源装



置として有用なものである。

図 16 は、気体貯蔵装置 26 の状態を表示する表示部 53 とを備える気体貯蔵装置 126 を示す。ここで、前記状態とは、例えば、気体貯蔵部 33 における圧力、気体貯蔵部 33 のガスの充填状態、ガスの残量、又はガスのイオン電離又はイオン結合を行う触媒が担持されてなる第 1 の極 1 及び第 2 の極 2 を有する前記電気化学セルが正常に機能している否か等である。

前述した式 (1) で表される N e r n s t の式から、気体出入口部 27 の圧力がわかれば、気体貯蔵部 33 の圧力を知ることができる。気体貯蔵装置 26 が動作しているときは、圧力検出手段 28 の動作により、気体出入口部 27 は所定の圧力に保たれているので、気体貯蔵部 33 の圧力を知ることができる。

気体貯蔵部 33 の圧力は、同時に気体貯蔵部 33 内におけるガスの充填状態をも示す。即ち、気体貯蔵部 33 の圧力が減少するということは、充填されたガスの量が減少したことを意味するので、これにより充填状態や残量を知ることができる。

装置の動作状態において、電気化学セルが正常に動作していれば、圧力検出手段 28 に設けられた、マイクロスイッチ 31 が ON / OFF を繰り返すので、この動作を検知すれば、電気化学セルの動作が正常か否かを判定することができる。

表示部 53 は、例えば、電圧計や LED 等の発光素子により構成される。接続線 54 は第 2 の極 2 に接続され、接続線 55 は第 1 の極 1 に接続されている。その途中に接続スイッチ 56 が設けられていて、表示部 53 を使用するときのみ、プッシュボタン 57 を押すことで、回路が接続され、通常は表示部 53 を電極膜から切り離す構成としてもよい。

表示部 53 が電圧計である場合には、電圧計の指示針がマイクロスイッチ 31 の ON / OFF に従って振れる。ON のときは、第 1 の極 1 と第 2 の極 2 は短絡されるので電圧計の指示針はゼロを指し、OFF 時には、発生電圧、即ち、圧力差に応じた電圧を発生する。

ここで、電圧計の内部抵抗は高いとはいえ、若干の電極間電流を常時流し続けるので、ごくわずかのガスが、気体貯蔵部 33 から流れ出すので、表示することを要求しないときは、表示部 53 を回路から切り離すのが望ましい。表示部 53

は、LED等の目視可能な検出手段であっても、聴覚に訴えるブザー等であってもよく、その動作点の設定は、抵抗分割によりLEDの発光開始電圧と気体貯蔵部33の圧力を調整することにより、又はブザーの巻線仕様の設定により、任意とすることができる。

これによれば、外部電力を必要とすることなく、気体貯蔵装置26の状態を表示でき、再充填時期の目安や、残りのガスの量の検知や、気体貯蔵装置26の正常動作を確認できるという効果がある。

図17は、気体貯蔵装置26において電気化学セルを複数個並べて配し、多段構造に形成した例を示す。

高压のガスが高压側58に供給されている。低压ガス側59より使用に供するガスは取り出せる。電気化学セル60～65は、各々の電気化学セルの間に空室66乃至70を設けて配置されている。ここで、各々の電気化学セルは、プロトン伝導体を2枚のガス拡散電極で挟み、ガス拡散電極のプロトン伝導体と接する面には触媒が担持されている。

各電気化学セルの各々の電極の制御方法は、先に説明した実施の形態と同様であるので、詳細な説明は省略する。

これによれば、各々の電気化学セルの両側の差圧を一定の所定の値として、順次減圧動作を行うことにより、各々の電気化学セルの単体に加わる圧力差を小さくできることである。例えば、6個の電気化学セルを設けた場合には、1個の電気化学セルに加わる差圧を20気圧とすると、低压側59が1気圧であるとした場合には、高压側58の圧力は121気圧であってもよいこととなる。このような120気圧という高い圧力差にもかかわらず、電気化学セルの耐圧力は、20気圧に耐えればよいこととなり、装置の設計が簡便になるという利点を有する。

図17に示す装置においては、各々の電気化学セルの間に、空室を設けたが、空室内の圧力を検出する機能を必要としない場合においては、かかる空室は、必ずしも必要ではない。各々の電気化学セルの間に前記空室を設けない場合の装置の概略断面図を図18に示す。

電気化学セル71～76の基本構造は、図17に示すものと同様であるが、ガス拡散電極が次の段のガス拡散電極と共用できるために少なくなりかつ電気化学

セルの間に空室は設けられていない。

以下に、この装置における動作を説明する。

ガス拡散電極 77 の表面に担持された触媒 78 の作用により、供給された水素ガスは、電子とプロトンとに電離する。この電離したプロトンは、プロトン伝導体 79 の作用により、プロトン伝導体中を移動し、ガス拡散電極 80 の表面に担持された触媒 81 の作用により、プロトンと電子が結合して再び水素ガスになり、ガスが通過するための多数の気孔が設けられたガス拡散電極 80 の内部を拡散する。

水素ガスは、濃度分布に従い、ガス拡散電極 80 を通過し、ガス拡散電極 80 の他の面上に担持された、触媒 82 の作用により再び、プロトンと電子とに電離する。電離したプロトンは、プロトン伝導体 83 の作用により移動してガス拡散電極 84 に達し、ガス拡散電極 84 の表面に担持された触媒 85 の作用により、再び水素ガスにガス拡散電極 84 の中で戻る。

このような過程を繰り返すことにより、順次減圧が行われる。ここにおいて、ガス拡散電極 80 とガス拡散電極 84 の間には、上述したように、電圧を検出するので、かかる発生電圧に応じて、例えば、両方の電極を導通させるなどして、ガス拡散電極 80 とガス拡散電極 84 とに電流を流せば、ガス拡散電極 80 とガス拡散電極 84 との間の圧力差を所定の値に保つことができ、ガス拡散電極とプロトン伝導体の耐圧力を程度のもので行うことができる。

本発明の実施の形態において、ガスとして水素ガスを用いる場合を例に挙げて説明したが、酸素ガスを用いることも可能であり、この場合は、イオン伝導体として酸化ジルコニウム等を用いることが好ましい。

なお、本発明は、図面を参照して説明した上述の実施例に限定されるものではなく、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な変更、置換又はその同等のものを行うことができることは当業者にとって明らかである。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、装置中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長く、

かつ静寂な減圧装置、電気化学デバイス、減加圧装置、気体貯蔵装置及び気体貯蔵補助システム、更にはこれらの駆動方法を実現できる。

本発明を用いることにより、装置自体を小型可搬とすることができるので、例えば個人が容易に持ち運べ、水素ガス等のガスを用いて駆動する種々の機器を容易に動作させ得る電気化学デバイスを得ることができる。

## 請求の範囲

1. ガスをイオンに分解する第1極と、  
前記第1極で発生した前記イオンを再びガスに転化する第2極と、  
前記両極間に挟持されたイオン伝導体とからなる電気化学セルと  
前記電気化学セルの一方の側に配された高圧容器とを  
有するガス圧調整装置。
2. 前記装置は、更に前記第1極と前記第2極の両端に制御電流を供する手段を  
有し、前記制御電流の電流量が制御されることにより前記両電極間を横断して流  
れるガスの流量が制御される請求の範囲第1項記載のガス圧調整装置。
3. 前記ガスが、水素ガス又は酸素ガスである請求の範囲第1項記載のガス圧調  
整装置。
4. 前記イオン伝導体が、イオン化された前記ガスを透過させ得る電解質材料か  
らなる膜である請求の範囲第1項記載のガス圧調整装置。
5. 前記第1極及び第2極が、前記ガスのイオン電解平衡を可能とする触媒が担  
持された電極膜である請求の範囲第1項記載のガス圧調整装置。
6. 前記電気化学セルの他方の側に低圧容器が配され、前記電気化学セルがガス  
隔壁の役割を果たし、前記電気化学セルの両側で圧力差が生じた場合に、両電極  
間のポテンシャルをコントロールしながら圧力調整を行う手段を有する請求の範  
囲第1項記載のガス圧調整装置。
7. 圧力差から生じた起電力を短絡させ、又は可変抵抗器により前記圧力調整を  
行う請求の範囲第6項記載のガス圧調整装置。
8. 前記電気化学セルがガス流動方向に複数個並んで配され、多段構造を有して  
いる請求の範囲第1項記載のガス圧調整装置。
9. ガス隔壁として作用する電気化学セルの両側は密閉容器となっており、一方  
側が高圧ガスタンクとして、他方側がガス消費系に接続している場合に、前記他  
方側の密閉容器中に圧力センサが設置され、この圧力センサが電気化学セルの両  
電極間に接続したリレースイッチと連動し、ガス消費を補うように機能する請求  
の範囲第1項記載のガス圧調整装置。

10. 前記電気化学セルが、ガス精製フィルタとして機能する請求の範囲第1項記載のガス圧調整装置。

11. 前記イオン伝導体がプロトン伝導体であり、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスタと、筒状又は線状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質を主成分とし、この物質を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなる誘導体によって前記プロトン伝導体が構成され、このプロトン伝導体を介して前記第1極で発生したプロトンを前記第2極へ移動させる請求の範囲第1項記載のガス圧調整装置。

12. 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$  ( $X$ は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団、 $H$ は水素原子である。)である請求の範囲第11項記載のガス圧調整装置。

13. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$  ( $Y$ は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団である。)である請求の範囲第12項記載のガス圧調整装置。

14. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-C_6H_4-SO_3H$ のいずれかより選ばれる基である請求の範囲第13項記載のガス圧調整装置。

15. 前記フラーレン分子が、球殻状炭素クラスタ分子 $C_m$  ( $m$ は $C_m$ が球殻状構造を形成し得る自然数。)である請求の範囲第11項記載のガス圧調整装置。

16. 水素ガスをプロトンに分解する第1極と、前記第1極で発生した前記プロトンを再び水素ガスに転化する第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる電気化学セルと、前記電気化学セルの前記第1極側に配され、水素ガスを含む気体状物質を収容する高圧容器と、

前記電気化学セルが前記高圧容器中の圧力を減少させるように機能する減圧部と、前記減圧部における前記第2極側に接して配された水素ガス貯蔵部と、前記水素ガス貯蔵部に接して配され、前記水素ガス貯蔵部から供給される水素ガスをプロトンに分解する第3極と、前記第3極で発生した前記プロトンを水に転化する第4極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、前記第4極で前記プロトンを水に転化するとともに、前記第3極と前記第4極との間で電

気化学エネルギーを取り出すガス消費部と

から構成されてなる電気化学デバイス。

17. 前記第4極の前記プロトン伝導体と接していない面側に酸素ガス又は酸素含有ガスが供給され、前記プロトン伝導体を通過した前記プロトンと反応して、前記プロトン水を水に転化するとともに、前記第3極と前記第4極との間で電気化学エネルギーを取り出す請求の範囲第16項記載の電気化学デバイス

18. ガスを導入又は導出するためのガス出入口部と、

気体を貯蔵する気体貯蔵部と、

前記気体貯蔵部の中に配され、ガスをイオンに分解する第1極と前記第1極で発生した前記イオンを再びガスに転化する第2極とこれらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなる電気化学セルとを有し、

前記電気化学セルの機能により、前記ガス出入口部を介して前記気体貯蔵部にガスを出入りさせて、前記気体貯蔵部中の圧力を減少又は増加させるように機能させる気体貯蔵装置。

19. 気体貯蔵補助システムを有し、

前記気体貯蔵補助システムは、

前記気体貯蔵装置が有するガス出入口部に前記ガスを供給するためのガス流路と、

前記ガス流路におけるガス圧を検出する圧力検出手段と、

前記第1極と前記第2極との間に生じる電圧を検出する電圧検出手段と、

前記ガス圧と前記電圧とに基づき制御電流信号を算出する演算手段と、

前記制御電流を発生する電流供給手段と、

前記電圧が予め定めた所定の値となるまで、前記制御電流を前記第1極及び前記第2極間に供給する状態と、前記電圧を検出する状態とを交互に切り替える切替手段とを有する請求の範囲第18項記載の気体貯蔵装置。

20. 第1極でガスをイオンに分解する分解工程と、

分解された前記イオンを前記第1極と第2極との間に挟持されたイオン伝導体を通して前記第2極側に伝導する伝導工程と、

伝導された前記イオンを前記第2極にて再びガスに転化する転化工程と

を有するガス圧調整方法。

21. 前記第1極と前記第2極の両端に制御電流を供し、前記制御電流の電流量を制御することにより前記両電極間を横断して流れるガスの流量を制御する請求の範囲第20項記載のガス圧調整方法。

22. 前記第1極と前記第2極と前記イオン伝導体からなる電気化学セルがガス隔壁の役割を果たし、前記電気化学セルの両側で圧力差が生じた場合に、両電極間のポテンシャルをコントロールしながら圧力調整を行う請求の範囲第20項記載のガス圧調整方法。

23. 圧力差から生じた起電力を短絡するか、又は可変抵抗器により前記圧力調整を行う請求の範囲第22項記載のガス圧調整方法。

24. ガス隔壁として作用する前記電気化学セルの一方側に高圧ガス貯蔵タンクを配し、他方側にガス消費系に接続した密閉容器を配した場合に、前記他方側の密閉容器中に圧力センサを設置し、前記圧力センサが、前記電気化学セルの両電極間に接続したリレースイッチと連動し、ガス消費を補うように機能する請求の範囲第22項記載のガス圧調整方法。



1/15

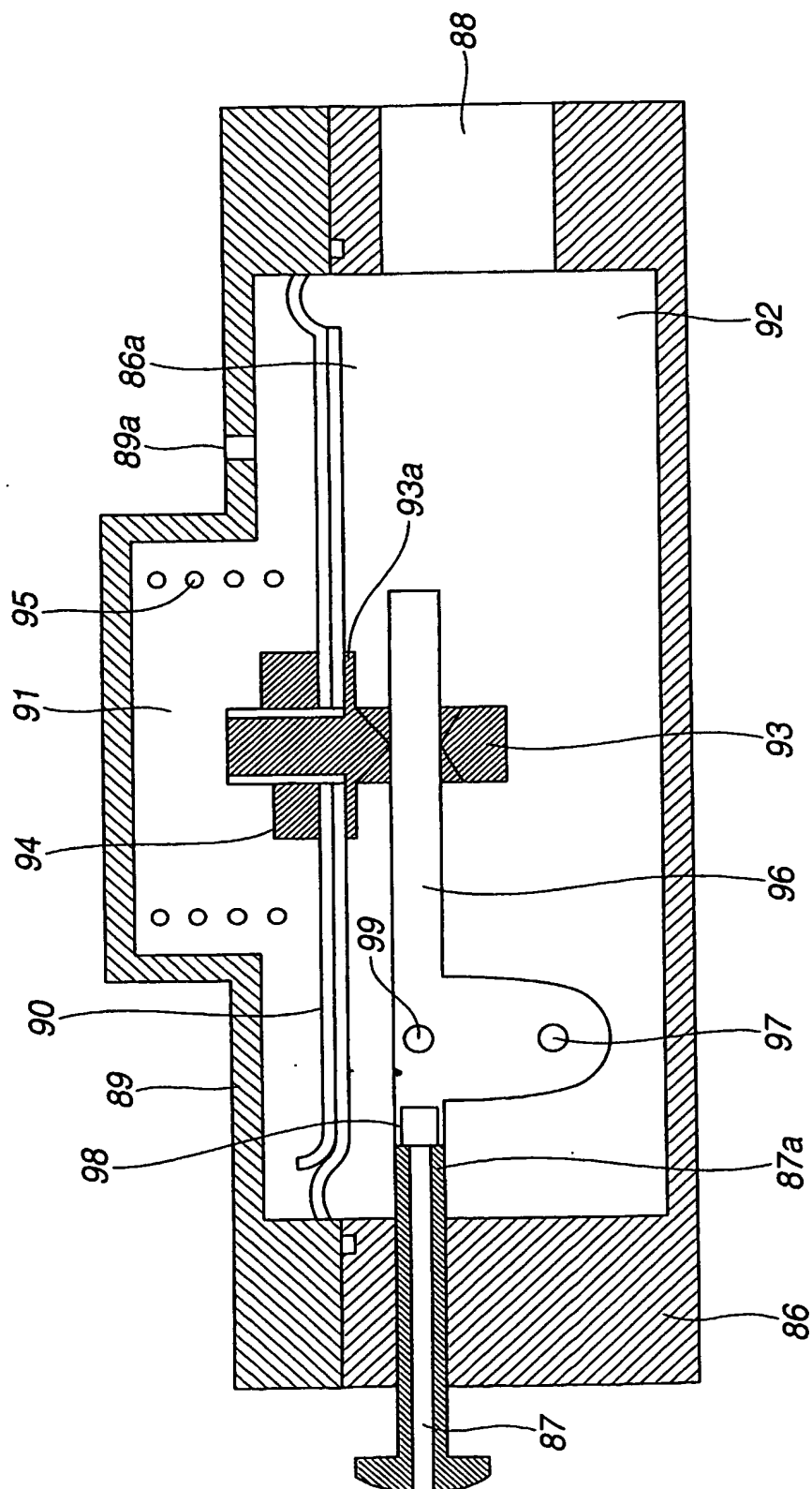


FIG.1

2/15

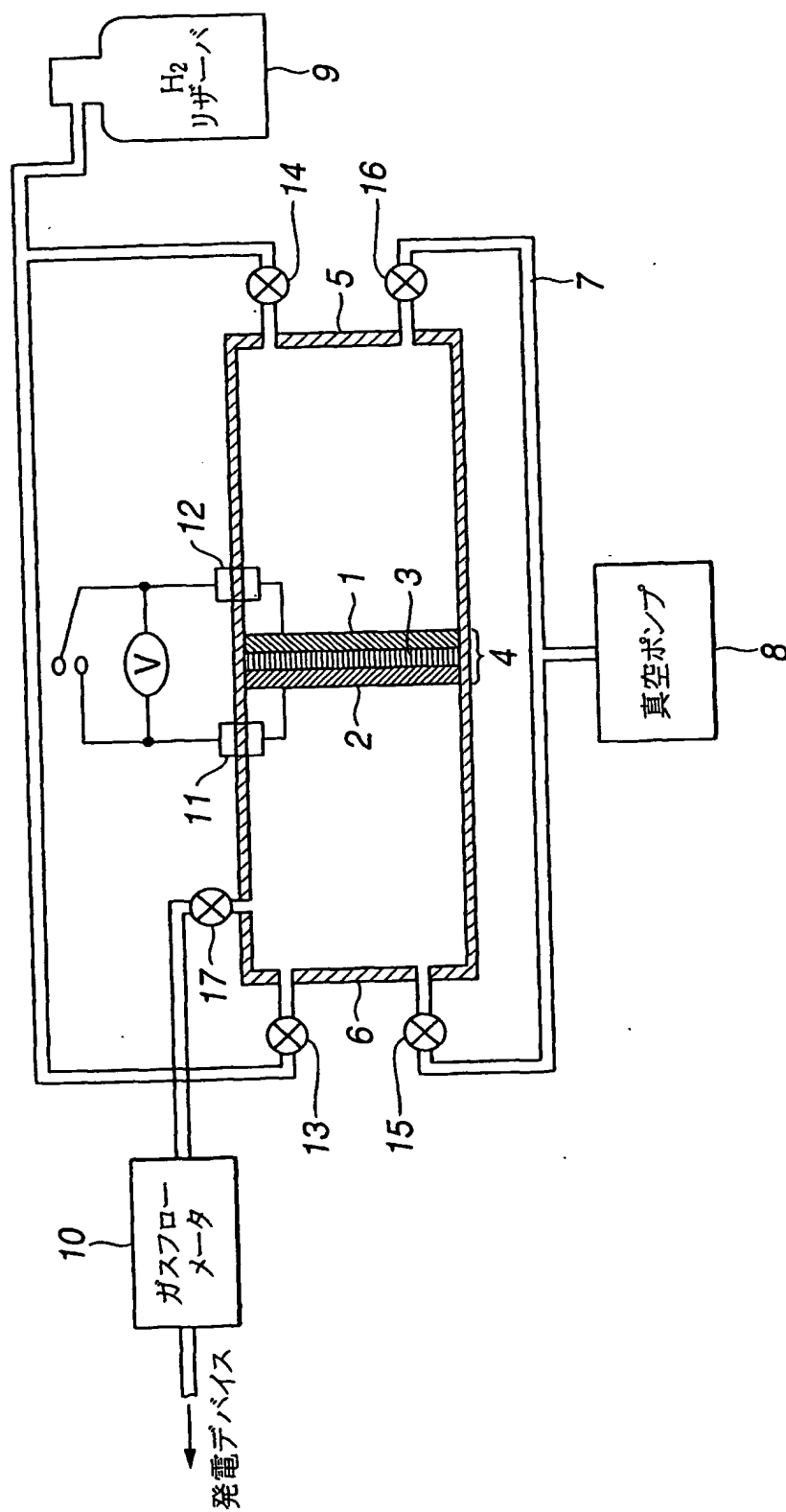


FIG.2

3/15

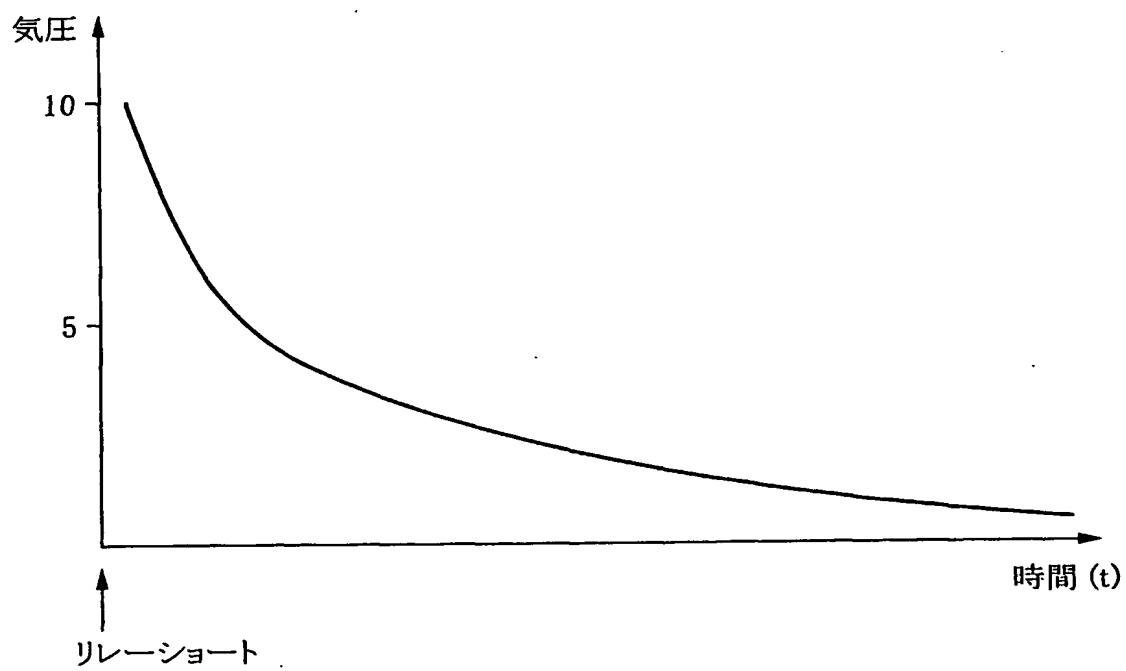


FIG.3

4/15

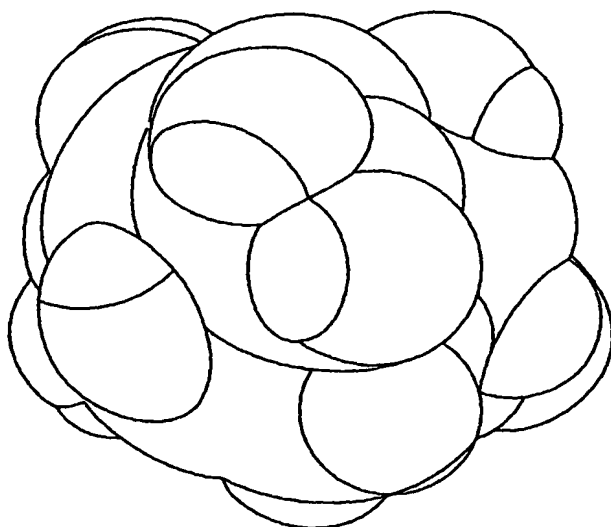


FIG.4B

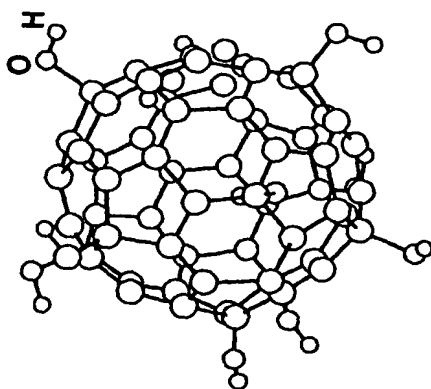
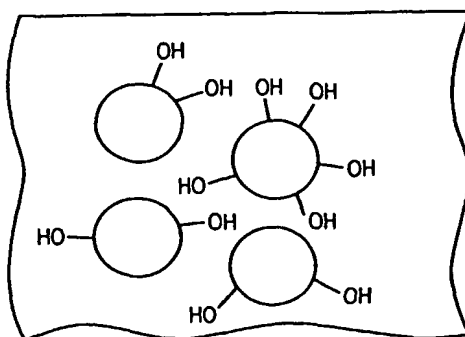
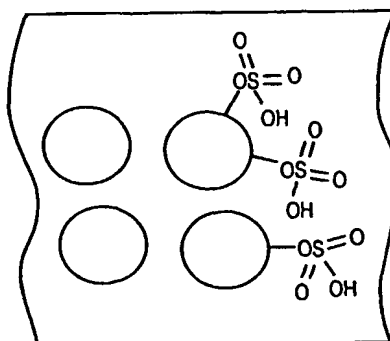
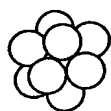
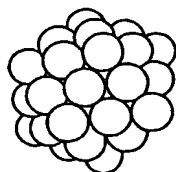
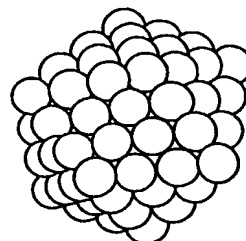
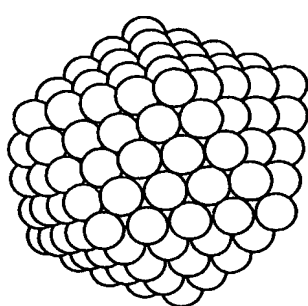
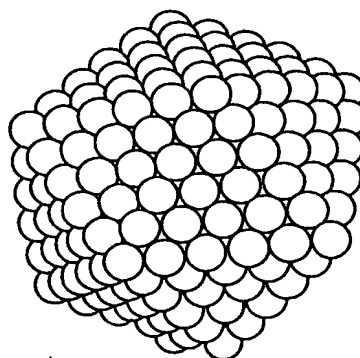
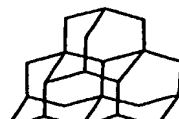
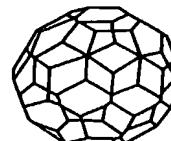
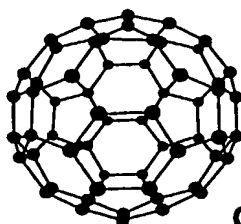
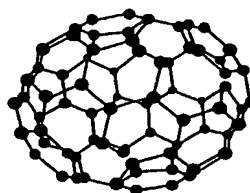
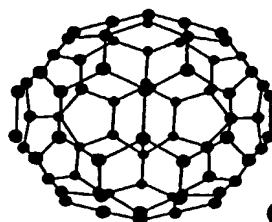
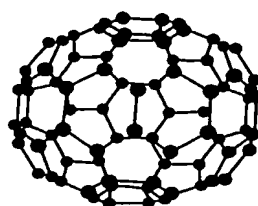


FIG.4A

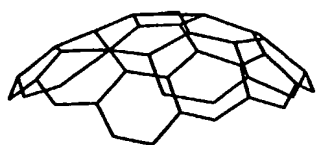
5/15

**FIG.5A****FIG.5B**

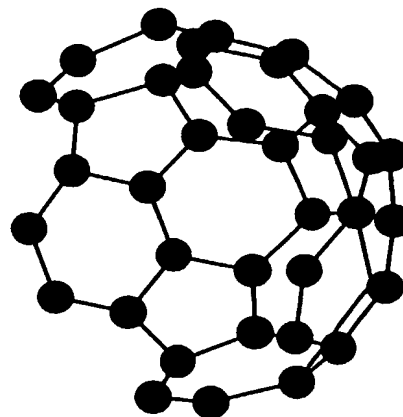
6/15

**FIG.6A****FIG.6B****FIG.6C****FIG.6D****FIG.6E** $C_{18}H_{24}$ **FIG.6F** $C_{20}H_{20}$ **FIG.6G** $C_{22}H_{28}$ **FIG.6H** $C_{60}$ **FIG.6I** $C_{60}$ **FIG.6J** $C_{76}$ **FIG.6K** $C_{70}$ **FIG.6L** $C_{78}$ **FIG.6M**

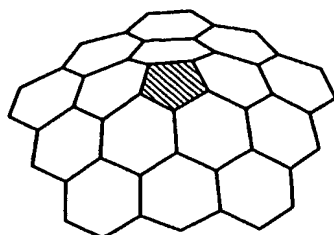
7/15



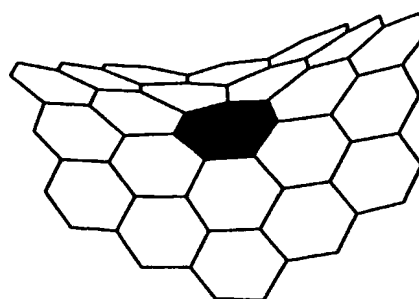
**FIG. 7A**



**FIG. 7B**

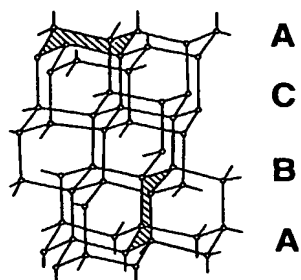


**FIG. 7C**

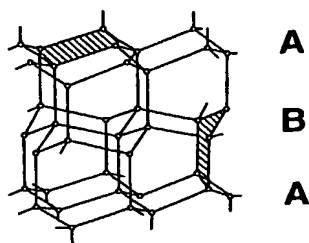


**FIG. 7D**

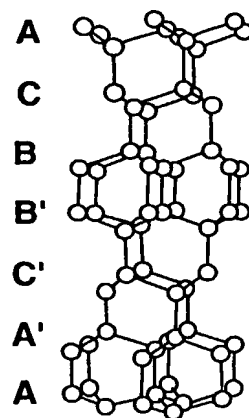
8/15



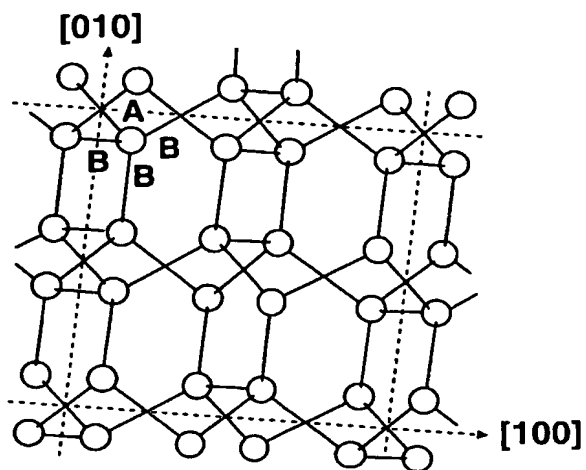
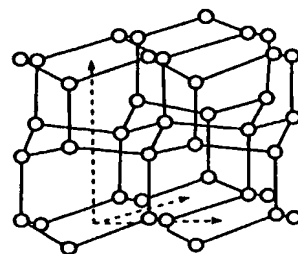
立方晶ダイヤモンド

**FIG.8A**

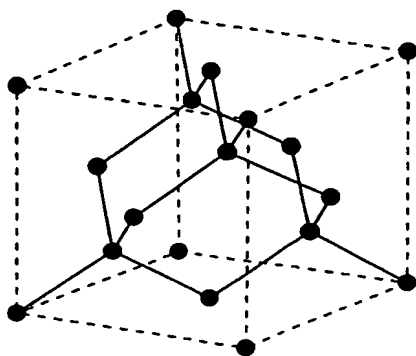
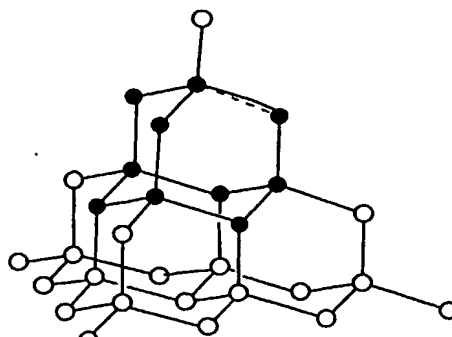
六方晶ダイヤモンド

**FIG.8B**

6H型ダイヤモンド

**FIG.8C****FIG.8D**

六方晶ダイヤモンド

**FIG.8E****FIG.8F**

ダイヤモンド

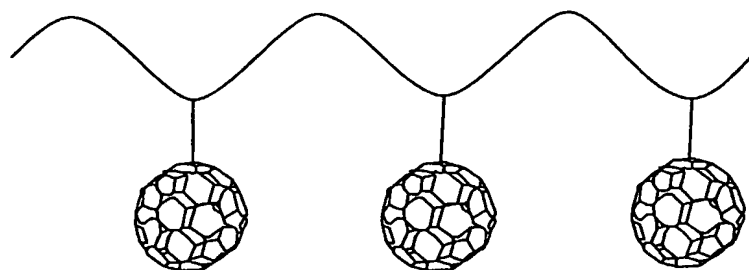
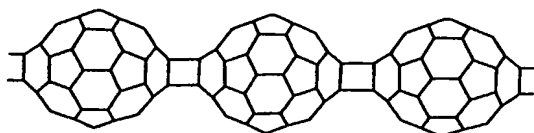
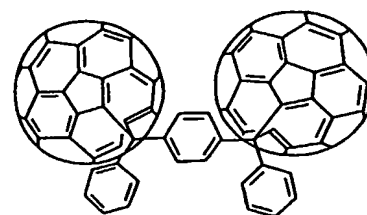
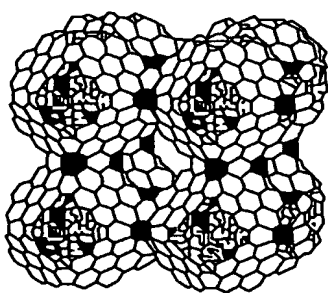
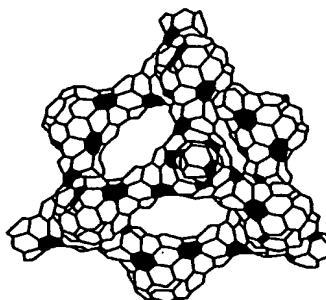
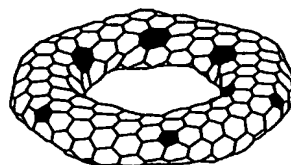
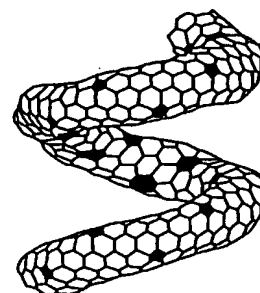
**FIG.8G**



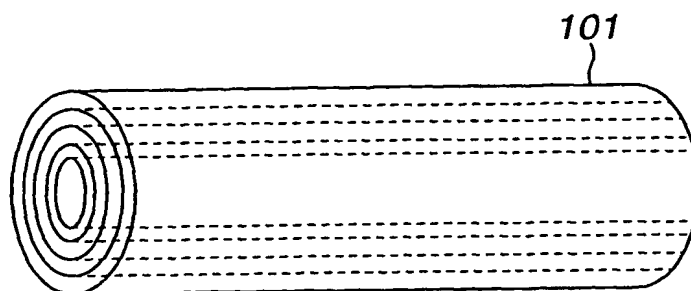
9/15

**FIG. 9A**

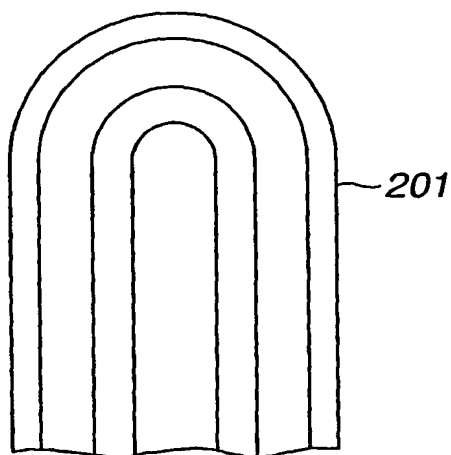
は  $\{CH_2\}_n$ ,  $\{CF_2\}_n$   
等の結合鎖を示す。

**FIG. 9B****FIG. 9C****FIG. 9D****FIG. 9E****FIG. 9F****FIG. 9G****FIG. 9H**

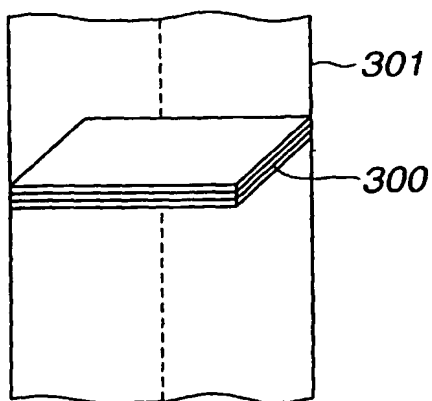
10/15



**FIG. 10A**



**FIG. 10B**



**FIG. 10C**

11/15

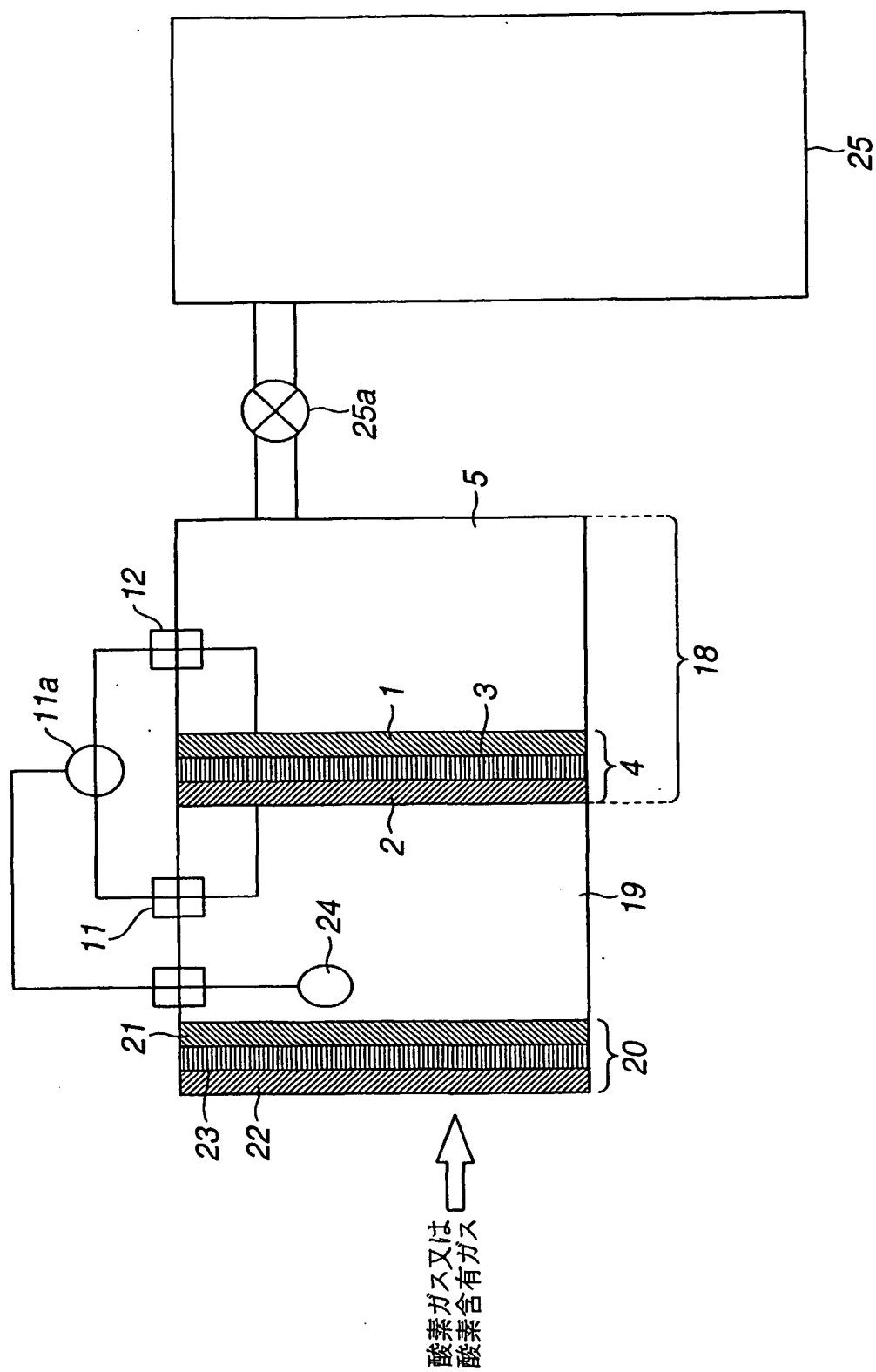


FIG.11

12/15

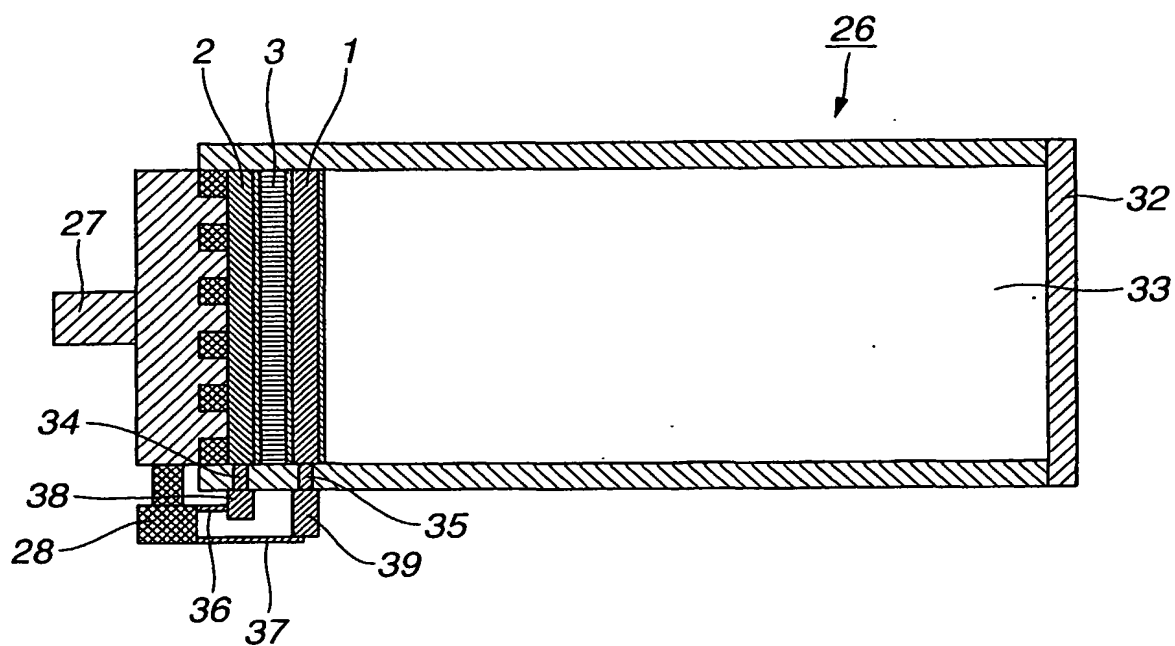


FIG.12

13/15

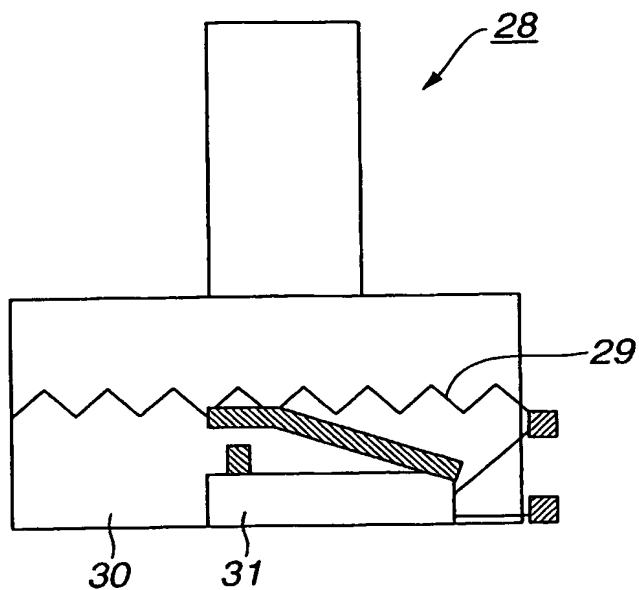


FIG. 13

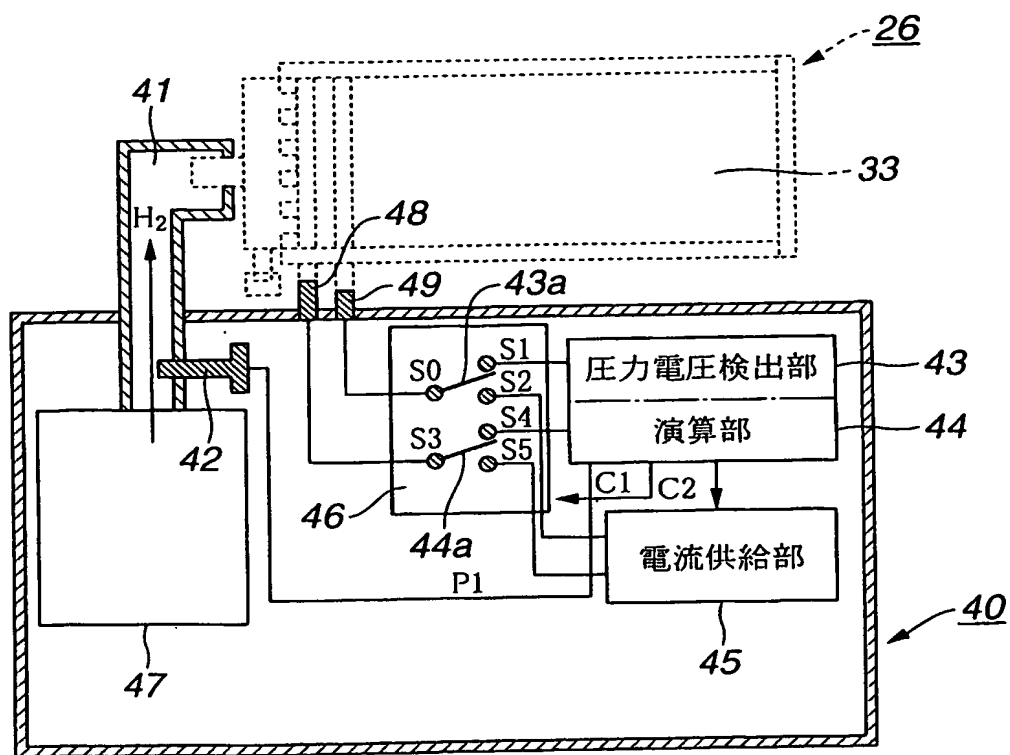


FIG. 14

14/15

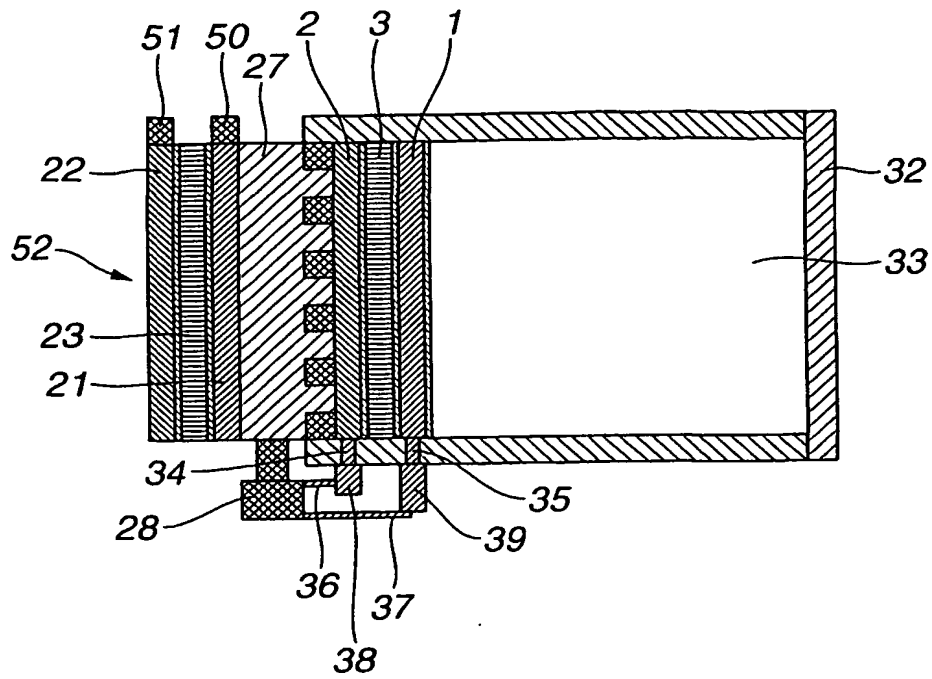


FIG. 15

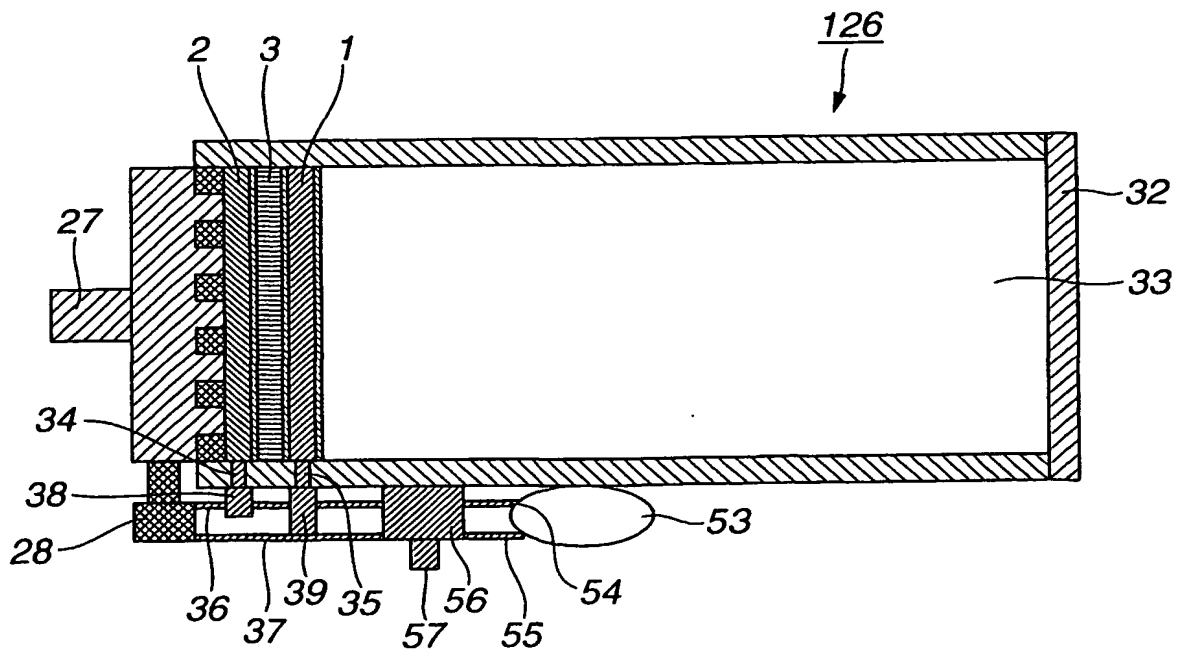
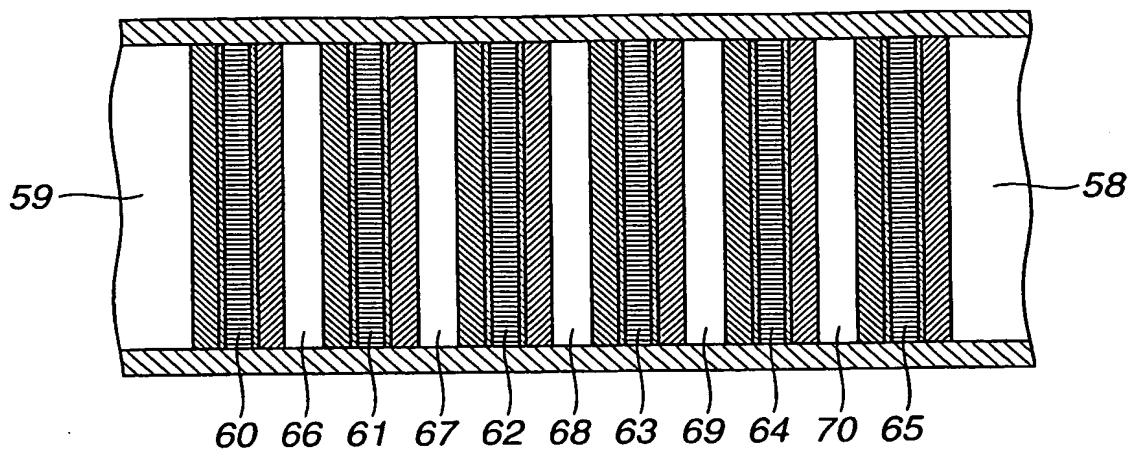
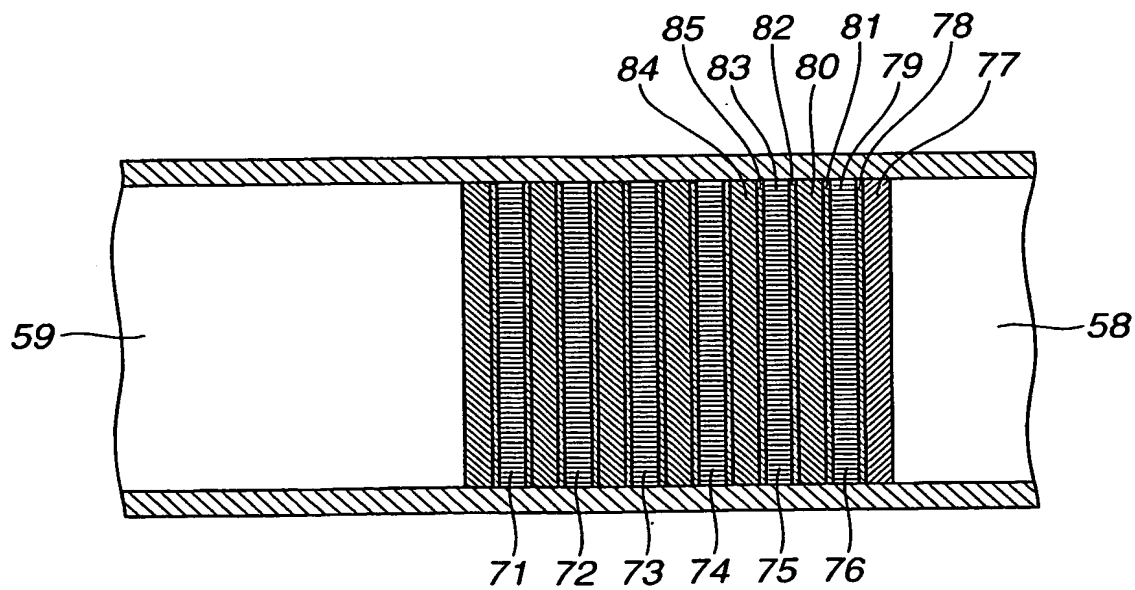


FIG. 16

15/15



**FIG.17**



**FIG.18**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00378

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> F17C13/00, G05D16/20, H01M8/00, 8/08, B01J19/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> F17C13/00, G05D16/20, H01M8/00-8/08, B01J19/08,  
B01D53/22, 61/00-71/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 62-210039 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 16 September, 1987 (16.09.87), Page 3, upper right column, lines 3 to 9 & CA 1311213 A	1-4, 18, 20-22 5-17, 19, 23-24
Y	JP 2-261513 A (Tosoh Corp.), 24 October, 1990 (24.10.90), Page 1, lower left column, lines 5 to 13; page 2, lower left column, line 18 to lower right column, line 7 (Family: none)	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 April, 2003 (21.04.03)

Date of mailing of the international search report  
06 May, 2003 (06.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/00378

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/006519 A1 (Sony Corp.), 25 January, 2001 (25.01.01), Full text; all drawings & EP 1205942 A1 & AU 746761 B2	1-24
Y	JP 6-091143 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 April, 1994 (05.04.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-24
Y	JP 57-050510 A (Occidental Research Corp.), 25 March, 1982 (25.03.82), Page 1, lower right column, lines 15 to 20; page 3, lower left column, lines 5 to 9; all drawings (Family: none)	1-24
Y	JP 63-020605 A (Kuroda Precision Industries Ltd.), 28 January, 1988 (28.01.88), Page 1, lower left column, lines 5 to 14 (Family: none)	9,19,24
Y	JP 50-128150 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 October, 1975 (08.10.75), Page 3, lower left column, lines 3 to 16; Fig. 5 (Family: none)	16-17
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 164144/1979 (Laid-open No. 082399/1981) (Hanshin Yodanki Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 July, 1981 (03.07.81), Page 1, lines 4 to 9; Figs. 1 to 3 (Family: none)	18-19
A	JP 11-023525 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 January, 1999 (29.01.99), (Family: none)	18-19
E,A	JP 2003-082486 A (Sony Corp.), 19 March, 2003 (19.03.03), (Family: none)	1-24

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F17C 13/00, G05D 16/20,  
H01M 8/00, 8/08,  
B01J 19/08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F17C13/00, G05D16/20,  
H01M8/00-8/08, B01J19/08,  
B01D53/22, 61/00-71/82

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-210039 A (日本原子力研究所) 1987. 09. 16, 第3頁右上欄第3行-同欄第9行	1-4, 18 , 20-22
Y	& CA 1311213 A	5-17, 19, 23- 24
Y	JP 2-261513 A (東ソー株式会社) 1990. 10. 24 第1頁左下欄第5行-同欄第13行及び第2頁左下欄第18行-同 頁右下欄第7行 (ファミリーなし)	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 04. 03

国際調査報告の発送日

06.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉田 和博



3N 9627

電話番号 03-3581-1101 内線 3360

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 01/006519 A1 (ソニー株式会社) 2001. 01. 25, 全文及び全図 & EP 1205942 A1 & AU 746761 B2	1-24
Y	JP 6-091143 A (田中貴金属工業株式会社) 1994. 04. 05, 全文及び全図 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP 57-050510 A (オクシデンタル・リサーチ・コー ポレーション) 1982. 03. 25, 第1頁右下欄第15行-同 欄第20行、第3頁左下欄第5行-同欄第9行及び全図 (ファミリ ーなし)	1-24
Y	JP 63-020605 A (黒田精工株式会社) 1988. 01. 28, 第1頁左下欄第5行-同欄第14行 (ファミリーなし)	9, 19, 24
Y	JP 50-128150 A (日立化成工業株式会社) 1975. 10. 08, 第3頁左下欄第3行-同欄第16行及び第 5図 (ファミリーなし)	16-17
Y	日本国実用新案登録出願54-164144号 (日本国実用新案登 録出願公開56-082399号) の願書に添付した明細書及び図 面の内容を撮影したマイクロフィルム (阪神鋸断器工業株式会社) 1981. 07. 03, 第1頁第4行-同頁9行及び第1-3図 (ファミリーなし)	18-19
A	JP 11-023525 A (松下電器産業株式会社) 1999. 01. 29 (ファミリーなし)	18-19
EA	JP 2003-082486 A (ソニー株式会社) 2003. 03. 19 (ファミリーなし)	1-24